Postverlagsort Berlin

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

UNTER MITWIRKUNG DER FACHGRUPPE ANALYTISCHE CHEMIE
DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER
VERTRETEN DURCH
H. KIENITZ W. KOCH H. LUTHER H. SPECKER

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

172. BAND, 4. HEFT

MIT 22 ABBILDUNGEN IM TEXT
(ABGESCHLOSSEN AM 1. FEBRUAR 1960)

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
J.F. BERGMANN · MÜNCHEN
1960

Z. analyt. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*. Bis Band 59 (1919) Wiesbaden, C.W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C.W. Kreidel, und München, J. F. Bergmann, Band 63—127 (1944) München, J. F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 54,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind. Der Autor verpflichtet sich, sie auch nachträglich nicht an anderer Stelle zu publizieren. Mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung durch den Verlag geht das Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder einschließlich des Rechts der fotomechanischen Wiedergabe oder einer sonstigen Vervielfältigung an den Verlag über. Jedoch wird gewerblichen Unternehmen für den innerbetrieblichen Gebrauch nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels e.V. und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommens die Anfertigung einer fotomechanischen Vervielfältigung gestattet. Wenn für diese Zeitschrift kein Pauschalabkommen mit dem Verlag vereinbart worden ist, ist eine Wertmarke im Betrage von DM 0,30 pro Seite zu verwenden. *Der Verlag läßt diese Beträge den Autorenverbänden zufließen.*

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als 1½ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28—30
Fernsprecher 27901
Berlin-Wilmersdorf, Heidelberger Platz 3
Fernsprecher 830301

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 440535

Band 172 **Inhaltsverzeichnis** Heft 4

Originalabhandlungen Seite

Aeschlimann, F., P. O. Bethge und J. H. Eggers, Zur Colorimetrie des Furfurols. II. Mitteilung. Die Reaktion mit Phenolen vom Resorcintypus. Mit 8 Textabbildungen 241

Szekeres, L., Bestimmung der Perjodat-, Jodat-, Bromat- und Chlorationen nebeneinander 256

Deshmukh, G. S., V. D. Anand and A. K. Vishwanath, Conductometric and pH Studies on Cobalt Tellurite. With 4 Figures in the Text 260

Anand, V. D., and G. S. Deshmukh, Determination of Cobalt as Tellurite 264

Ciuhandu, Gh., und M. Rocsin, Neue Methode zur photometrischen Arsenbestimmung. Mit 3 Textabbildungen 268

Gălăteanu, I., I. Maxim and T. Braun, Radiometric Titration of Zinc and Copper with EDTA. With 3 Figures in the Text 274

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Aus der Holzchemischen Abteilung des Schwedischen Holzforschungsinstitutes Stockholm

Zur Colorimetrie des Furfurols

II. Mitteilung*

Die Reaktoin mit Phenolen vom Resorcintypus

Von

F. Aeschlimann, P. O. Bethge und J. H. Eggers

Mit 8 Textabbildungen

(Eingegangen am 23. März 1959)

Zum Nachweis und zur Bestimmung des Furfurols neben 5-Hydroxymethylfurfurol (HMF) und 5-Methylfurfurol (MF) ist neben der Stenhouse-Reaktion[1] auch eine Farbreaktion geeignet, die bestimmte Polyphenole in stark saurem Medium geben. Es sind dies solche Phenole, die zueinander metaständige Hydroxyle tragen. Im Rahmen dieser Publikation werden wir daher diese Phenolreaktion mit Furanaldehyden als „Resorcintypreaktion" (abgekürzt RTR) bezeichnen. Typisch für diese Reaktion ist, daß Furfurol Färbungen von Violett über Blau bis Grün gibt, während HMF und MF gelbe, orange oder braunrote Färbungen liefern.

Es ist seit langem bekannt, daß Furfurol mit Resorcin, Pyrogallol[5], Phloroglucin[21], Orcin[39] und Naphthoresorcin[25,35] bei Säurezusatz charakteristische Farbreaktionen gibt. Nach Bial[9] wird die Orcinreaktion durch $FeCl_3$-Zusatz bedeutend empfindlicher. Unsere Kenntnis vom RTR-Mechanismus ist im wesentlichen nur phänomenologisch; eindeutige Beweise für den chemischen Ablauf der RTR und die Struktur der entstehenden Farbstoffe liegen noch nicht vor (siehe unter anderem[3,13,14,23,24,29,34,42])**.

Qualitative Analyse mit Hilfe der RTR

Qualitativ wird heute die RTR meistens zur Unterscheidung von Zuckern verwendet; allgemein erlaubt sie nur die Differenzierung von Zuckergruppen, wie z. B. von Pentosen gegen Hexosen usw.[15,27]. Durch

* I. Mitteilung: diese Z. **161**, 324 (1958).

** Durch Papierchromatographie eines nach der CCA-24-Methode erhaltenen Furfurol-Orcin-Kondensates konnten Verff. dessen Zusammensetzung aus einer Vielzahl Komponenten nachweisen. Neben leicht löslichen und gut wandernden Zonen fand sich auch ein Anteil schwerlöslicher Substanzen mit dem R_f-Wert 0. Das deutet auf das Vorhandensein auch von polymeren Komponenten. Auf eine nähere Untersuchung der meist unstabilen Komponenten wurde verzichtet.

genaue Ausmessung der entstandenen Spektren[24,37,42] oder Ausschüttelung des entstandenen Farbstoffes mit bestimmten Lösungsmitteln[3] können jedoch auch Zucker innerhalb einer Gruppe, besonders der Hexosen, voneinander differenziert werden. Schließlich kann man durch geeignete Einstellung der Reaktionsbedingungen verschiedene Derivate desselben Zuckers nach ihrer Reaktionsfähigkeit unterscheiden, z.B. Ribose-3-phosphat und -5-phosphat[2].

Ein Vorteil der RTR ist auch, daß neben Ketozuckern vorliegende andere, z.B. aromatische, Ketone oft keinerlei Reaktion zeigen[7]. Die speziellen Unterschiede in den einzelnen Zuckerspektren lassen sich nicht immer völlig auf die verschiedene Bildungsgeschwindigkeit von Furanaldehyden zurückführen; Reaktionen der Zucker selbst oder anderer ihrer Zersetzungsprodukte sind dann wohl die Ursache hierfür.

Ebenfalls findet die RTR in der Papierchromatographie Anwendung zur Lokalisierung und Unterscheidung von Zuckern; hier werden z.B. Orcin[23] und Naphthoresorcin[11,12] verwendet.

Auch zur Differenzierung verschiedener Phenole ist die RTR verwendet worden[43].

Quantitative Analyse mit Hilfe der RTR

Genau wie die Stenhouse-Reaktion[1] ist die RTR mit der Vielzahl der auftretenden gefärbten Produkte und deren bedingter Stabilität keine ideale Grundlage für eine Colorimetrie. Da jedoch eine Idealreaktion zur Colorimetrie des Furfurols neben HMF bislang nicht bekannt ist, wird man diese beiden Reaktionen verwenden müssen, wobei diese sich vorteilhaft ergänzen können, da ihre Fehlerquellen ungleich verteilt sind.

Die colorimetrischen Methoden mit Hilfe der RTR zerfallen in zwei Gruppen danach, ob die Bildung von Furfurol und dessen Kondensation mit dem Phenol in verschiedenen Arbeitsstufen oder in einer Stufe erfolgen. Im ersten Fall geschieht die Furfurolbildung meist durch eine Tollens-Destillation der Probe mit relativ starken Säuren. Bei den meisten Methoden, die auf dieser Vorbehandlung aufbauen[17,19,22,30,31,45], wird Orcin als Phenolkomponente verwendet; besondere Anwendung hat dieser Typ zur Bestimmung geringer Pentosanmengen in Cellulose gefunden[45].

Die Methoden, in denen Zucker und Kohlenhydrate in einer Stufe zu Furanaldehyden dehydratisiert und mit dem Phenol kondensiert werden, existieren in zahlreichen Modifikationen[4,6,10,15,16,18,20,24,26,37,38,41]; auch hier wird überwiegend Orcin als Phenolkomponente verwendet. Bei der Mehrzahl dieser Methoden wird bei mehreren Wellenlängen colorimetriert, um so trotz der Überlappung der Maxima der verschiedenen Furanaldehyd-RTR-spektren die Konzentrationen der einzelnen Aldehyde berechnen zu können[10,16,18,24,37,38].

In den verschiedenen RTR-Methoden sind die wesentlichsten variierten Faktoren folgende:

1. Wahl der Phenolkomponente (meist Orcin, aber auch Phloroglucin[15,24], Naphthoresorcin[20] und Resorcin).

2. Säurekonzentration des Reaktionsmediums: in rein wäßriger Phase etwa zwischen 10 und 5 n Salzsäure, in überwiegend Eisessigphase dagegen herunter bis zu etwa 1 n Salzsäure[15]; konz. Schwefelsäure ist auch verwendet worden[42].

3. Reaktionstemperatur: bei den Methoden mit Furfurolbildung in einer besonderen Stufe kann die RTR bei ZT ausgeführt werden[22,45]; bei den anderen Methoden ist Erhitzen im Wasserbad, meist 10—60 min, notwendig. Oft wird die Reaktion gleich danach durch Abkühlen in einem Eisbad abgebrochen[4,20,24,37].

4. Art des Oxydationsmittels: meist Fe^{3+}; BARRENSCHEEN[6] hat jedoch gezeigt, daß Cu^{2+} durch höhere Extinktion und bessere Erfüllung des Beerschen Gesetzes vorteilhafter sein kann[37,38,41].

5. Wahl des Lösungsmittels für den gebildeten Farbstoff: oft wird die Reaktionsmischung selbst colorimetriert, sie enthält dann meist von vornherein Lösungsmittel, z. B. Eisessig[15,24]. In anderen Fällen wird nach der Reaktion ein Lösungsmittel zugesetzt, z. B. Äthanol[28,45] oder Aceton[30,31], das das ausgefallene Reaktionsprodukt auflöst. Auch kann die Reaktionsmischung mit einem begrenzt mischbaren Lösungsmittel ausgeschüttelt werden, und die Lösungsmittelphase wird dann colorimetriert[20,37].

Eine systematische Untersuchung der drei Faktoren: Konzentration des Phenols, der Fe^{3+}-Ionen und der HCl-Konzentration liegt für BIALS Orcinreagens vor[28].

Allgemein werden der RTR folgende Eigenschaften zugeschrieben: die Zeitkonstanz der gebildeten Farbstoffe ist meistens gut, eine Lichtempfindlichkeit der Farbstoffe ist nicht bekannt, die Empfindlichkeit der Reaktion an sich ist meistens etwas geringer als die der Stenhouse-Reaktion, die Spektralüberlappung der Furfurolfarbstoffe durch HMF-Farbstoffe kann mitunter bedeutend sein und die Erfüllung des Beerschen Gesetzes ist nicht in allen Fällen gut angenähert.

Versuchsteil

Vergleich qualitativer Farbreaktionen des Furfurols und HMF mit Phenolen besonders vom Resorcintypus

Obwohl in der Literatur eine große Zahl solcher Reaktionen beschrieben ist, lassen sich diese oft schlecht vergleichen. Daher wurden eine Reihe zugänglicher Phenole unter vergleichbaren Bedingungen überprüft. Entsprechend der unterschiedlichen Reaktionsfähigkeit verschiedener Phenole variierten wir die Standardbedingungen hinsichtlich der Kondensationskraft; außerdem wurde der Einfluß von Oxydations- bzw. Reduktionsmitteln auf die Farbreaktionen überprüft. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

Erklärungen zu Tabelle 1

Reduktive Reaktionen. R 1: 5 ml Phenol (0,03 m in Methylglykol), 5 ml Methylglykol, 10 ml konz. Salzsäure, 2 ml Sn^{2+}/Sn^{4+}-Puffer (siehe S. 247) mischen, dann 3 ml Aldehyd (1 g/l in 4 n Salzsäure) zumischen. Die eine Hälfte der Mischung bei ZT reagieren lassen, die andere Hälfte kurz aufkochen. Nach 30 min Farbablesung.

Tabelle 1

Phenol-Aldehyd-Paar	Farbreaktionen
meta-Kresol/Furf.	N 1: blvi, beim Verdünnen mit Äthanol über grün nach gelb N 2: gü, bei Zusatz von mehr Säure blau, von mehr Äthanol gelb
3,5-Xylenol/Furf.	N 1: zuerst or, dann gü; N 2: (gü)
3,5-Xylenol/HMF	N 1: or
3,5-Xylenol/Benz	N 1: /
ortho-Kresol/Furf.	N 1: brro; N 2: bror
2,2′-Dihydroxydiphenyl/Furf.	N 2: (ro)
2-Hydroxyacetophenon/Furf.	N 2: (ge)
2-Hydroxyacetophenon/HMF	N 2: (vi)
2,3-Xylenol/Furf.	N 1: rovi; N 2: bl; N 3: / -w- (vi); O 1: / -w- /
2,3-Xylenol/HMF	N 3: / -w- (brro)
1-Naphthol/Furf.	N 2: ga
1-Naphthol/HMF	N 2: br
1,5-Dihydroxynaphthalin/Furf.	R 1: (ga) -w- (br); N 2: gavi; N 3: (brvi) -w- brvi;
1,5-Dihydroxynaphthalin/HMF	O 1: -w- br
1,5-Dihydroxynaphthalin/	R 1: bl -w- (br); N 3: (brvi) -w- robr; O 1: -w- br
2,5-Xylenol/Furf.	R 1: (ga) -w- (vi); N 1: orro; N 2: vi; N 3: / -w- (vi)
2,5-Xylenol/HMF	R 1: (ro) -w- (ro); N 2: ca; N 3: / -w- (ca)
Thymol/Furf.	N 2: bl; N 3: / -w- (vi); O 1: / -w- (vi)
Thymol/HMF	N 3: (ro) -w- (ro): O 1: / -w- (or)
Thymol/Benz	N 3: / -w- (ro); O 2: ca
2,3,5-Trimethylphenol/Furf.	N 1: güsa; N 2: (or); N 3: / -w- (ge); O 1: / -w- /
2,3,5-Trimethylphenol/HMF	N 1: roor; N 3: / -w- (ge); O 1: / -w- /
2,3,5-Trimethylphenol/Benz	N 1: (ge); O 2: (ge)
para-Kresol/Furf.	N 1: (güge); N 2: /
para-Kresol/HMF	N 1: ge
para-Kresol/Benz	N 1: /
3,4-Xylenol/Furf.	N 1: caro; N 2: (gübl); N 3: / -w- (gü); O 1: / -w- /
3,4-Xylenol/HMF	N 3: / -w- (ro); O 1: / -w- /
2-Naphthol/Furf.	N 2: ca
2-Naphthol/HMF	N 2: robr
2,7-Dihydroxynaphthalin/Furf.	R 1: (ro) -w- (ro); N 2: vi; N 3: brvi -w- rovi;
	O 1: (vi) -w- vibr
2,7-Dihydroxynaphthalin/HMF	R 1: / -w- (or); N 2: bror; N 3: orge -w- bror;
	O 1: ge -w- robr
2,7-Dihydroxynaphthalin/Benz	N 3: or -w- ro; O 2: vi
2,4-Xylenol/Furf.	N 1: br; N 2: (ro)
2,2′-Dihydroxydinaphthyl (1,1′)/Furf.	N 2: /

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Phenol-Aldehyd-Paar	Farbreaktionen
2,2′-Dihydroxydinaphthyl (1,1′)/HMF	N 2: /
2,2′-Dihydroxydinaphthyl (1,1′)methan/Furf.	N 2: robr
2,2′-Dihydroxydinaphthyl (1,1′)methan/HMF	N 2: robr
2,6-Xylenol/Furf.	N 1: vi; N 3: (vi) -w- (vi); O 1: / -w- /
2,6-Xylenol/HMF	N 2: vibr; N 3: (brro) -w- (bror); O 1: / -w- /
Brenzcatechin/Furf.	R 1: / -w- /; N 2: viro; N 3: / -w- /; O 1: / -w- /
Brenzcatechin/HMF	R 1: / -w- /; N 2: ca; N 3: / -w- /; O 1: / -w- /
Eugenol/Furf.	N 2: bror
Isoeugenol/Furf.	N 2: ca
2,3-Dihydroxynaphthalin/ Furf.	R 1: (ro) -w- /; N 2: bror; N 3: (ro) -w- (ge); O 1: / -w- /
2,3-Dihydroxynaphthalin/ HMF	R 1: ca -w- /; N 3: / -w- (gü); O 1: / -w- (gü)
Resorcin/Furf.	R 1: vi -w- ga; N 2: blvi; N 3: gübl -w- vibr; O 1: gü -w- gü; R 2: vi
Resorcin/HMF	R 1: (ro) -w- (or); N 3: ca -w- ro; O 1: brro -w- brro
Resorcin/Benz	O 2: (ge)
Orcin/Furf.	R 1: / -w- (ge); R 2: gü; N 2: blgü; N 3: zuerst ge, dann gübl
Orcin/HMF	R 1: / -w- /; N 3: zuerst ge, dann or
Orcin/Benz	O 2: (güge)
2-Methylresorcin/Furf.	N 3: or, dann blgü
2-Methylresorcin/HMF	N 3: or
4-Chlorresorcin/Furf.	N 3: or, dann gü
4-Chlorresorcin/HMF	N 3: orro
Naphthoresorcin/Furf.	R 1: / -w- (or); N 2: br; N 3: bl -w- sa; O 1: sabr -w- sa
Naphthoresorcin/HMF	R 1: / -w- /; N 3: or -w- orro; O 1: or -w- orbr
Naphthoresorcin/Benz	N 3: bror; O 2: or
4,6-Dichlorresorcin/Furf.	R 2: vibr; N 2: gü; N 3: (ge), dann (blgü) -w- blgü
4,6-Dichlorresorcin/HMF	N 3: ca -w- roor
4,6-Dichlorresorcin/Benz	O 2: (ge)
Hydrochinon/Furf.	R 1: / -w- /; N 1: (vi); N 2: (ge); N 3: / -w- /; O 1: / -w- /
Hydrochinon/HMF	R 1: / -w- (ge); N 1: (brro); N 3: / -w- (ge); O 1: / -w- /
Hydrochinon/Benz	N 1: /
Naphthohydrochinon/Furf.	R 1: (ro) -w- or; N 2: ca; N 3: (vi) -w- ro; O 1: ro
Naphthohydrochinon/HMF	R 1: (or) -w- or; N 2: ca; N 3: (vi) -w- ro; O 1: robr
Naphthohydrochinon/Benz	N 3: ro -w- ro; O 2: ro
Phloroglucin/Furf.	R 1: vi -w- vi; R 2: blvi; N 2: blgü; N 3: güsa -w- güsa; O 1: sa -w- sa
Phloroglucin/HMF	R 1: (ge) -w- ge; N 3: or -w- gübr; O 1: bror -w- gübr
Phloroglucin/Benz	O 2: ge

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Phenol-Aldehyd-Paar	Farbreaktionen
Pyrogallol/Furf.	R 1: vi -w- sa; N 2: rovi; N 3: sa -w- br; O 1: gü -w- sa
Pyrogallol/HMF	R 1: (ro) -w- (or); N 3: ro -w- bror; O 1: or -w- orbr
Pyrogallol/Benz	N 3: (ro) -w- orro; O 2: (ge)

Außerdem gaben keinerlei Farbreaktion mit N 2 und Furfurol: Gallussäure, Di-tert.-butylhydrochinon, 4-Hydroxydiphenyl, 4-Hydroxyacetophenon und 1-Hydroxy-2,4-dimethyl-5-chlor-benzol.

R 2: 2 ml Aldehyd (500 mg/l in 4 n Salzsäure), 6 ml Zinkchlorid-Phosphorsäure (70 g $ZnCl_2$ wasserfrei in 200 ml 85%iger Phosphorsäure aufgelöst) und etwa 30 mg Phenol (in 2 ml Eisessig aufgelöst) mischen, 20 min bei ZT reagieren lassen, dann 1 ml $SnCl_2$-Lösung (10 g $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ in 100 ml Äthanol gelöst) zusetzen, mit Äthanol auf 25 ml auffüllen, 15 min stehen lassen, ablesen.

Normale Reaktionen. N 1: 1 Spatelspitze Phenol in 20 ml Eisessig-Schwefelsäure (1 Vol. konz. Schwefelsäure mit 2 Vol. Eisessig unter Kühlung mischen) auflösen (ZT), 1 ml Aldehyd (500 mg/l in 4 n Salzsäure) mit 10 ml dieses Reagenses auffüllen — restliches Reagens mit 1 ml 4 n Salzsäure auffüllen (Blindprobe): nach 30 min ablesen.

N 2: Wie *R 2*, jedoch kein $SnCl_2$-Zusatz, sondern ohne diesen 20 min stehenlassen, dann 15 min im kochenden Wasserbad und nach Abkühlen mit Äthanol auf 25 ml auffüllen; gleich darauf ablesen.

N 3: Analog *R 1*, jedoch anstelle des Sn^{2+}/Sn^{4+}-Puffers 2 ml Arsenit/Arsenat-Puffer (0,25 n Na-Arsenit + 0,25 n Na-Arsenat in Wasser) verwenden.

Oxydative Reaktionen. O 1: Analog *R 1*, jedoch anstelle des Sn^{2+}/Sn^{4+}-Puffers 2 ml Fe^{2+}/Fe^{3+}-Puffer (0,25 n $FeCl_2$ + 0,25 n $FeCl_3$ in Salzsäure) verwenden.

O 2: 1 Spatelspitze Phenol (in 10 ml Eisessig gelöst) + 1 ml Sublimatlösung ($HgCl_2$ in Wasser bei ZT gesättigt) + 2,5 ml konz. Salzsäure + 1 ml Aldehyd (1 g/l in 4 n Salzsäure) mischen, 1 Std im kochenden Wasserbad belassen, gleich danach ablesen.

Sonstige Zeichenerklärungen. ca = Carmin, ro = rot, or = orange, ge = gelb, gü = grün, bl = blau, vi = violett, sa = schwarz, br = braun, ga = grau, / = farblos; Furf = Furfurol, HMF = 5-Hydroxymethylfurfurol, Benz = Benzaldehyd. Farbbezeichnung in Klammern = angedeutet bis schwach; Farbbezeichnung ohne Klammern = deutlich bis kräftig; Farbbezeichnung unterstrichen = sehr kräftig bis undurchsichtig (geltend für ein normales Reagensglas bei Tageslicht). -w- = bei den Reaktionen *R 1*, *N 3* und *O 1* Farbangabe für den erwärmten Teil der Probe.

Einige der wichtigsten Ergebnisse sind:

1. Starke Farbreaktionen unter milden Reaktionsbedingungen (N 3, ZT) geben fast nur Phenole vom Resorcintyp; auch sind es fast nur diese Phenole, die starke Farbunterschiede zwischen Furfurol- und HMF-Reaktion zeigen; bei allen nicht zum Resorcintyp gehörenden Phenolen mit relativ leichter Farbreaktion sind die Färbungen mit Furfurol und HMF nicht wesentlich verschieden.

2. Unter starken Reaktionsbedingungen (N 1) reagieren meta-Kresol, 3,5 Xylenol und 2,3,5-Trimethylphenol eindeutig analog den Phenolen vom Resorcintyp; also bestimmen Methylgruppen in ihrer Position im Phenol prinzipiell in gleicher Weise wie Hydroxylgruppen, ob das Phenol die RTR gibt oder nicht.

Die Kondensation des 3,5-Xylenols mit Furfurol und HMF durch Eisessig-Schwefelsäure wurde etwas näher untersucht. Furfurol gibt ein Maximum bei 435 mμ ,das rasch in ein Maximum bei 625 mμ übergeht, worauf langsamer ein Maximum bei 515 mμ auftritt. HMF gibt ein starkes Maximum bei 470 mμ, das rasch ausblaßt; die Bildung eines Maximums im Langwelligen läßt sich dabei nicht feststellen. Bei 625 mμ gemessene Kalibrierungskurven für Furfurol besitzen eine „komplizierte" Abweichung vom Beerschen Gesetz.

3. Geschieht die Kondensation von Resorcin-Phenolen mit Furanaldehyden von vornherein in einem reduzierenden Medium, so bleiben oft die für die RTR charakteristischen Farbunterschiede zwischen Furfurol und HMF aus, es treten lediglich teilweise sehr ausgeprägte Extinktionsunterschiede auf (R1); läßt man dagegen eine RTR normal beginnen, so verändert späterer Zusatz von Reduktionsmitteln (R2) die entstandenen Farbunterschiede nicht wesentlich.

Quantitative Versuche — Allgemeines

Ausgangspunkt für diese Versuche waren die von JOHANSSON ausgearbeitete CCA 24-Methode und eine von ihm[22] durchgeführte nähere Untersuchung über diese Methode. Ziel unserer Versuche war, festzustellen, ob diese Methode durch Austausch des Orcins gegen andere Phenole oder durch sonstige Variationen verbessert werden könnte.

In Analogie zur I. Mitteilung verzichteten wir auf Dunkelhaltung der Proben und hielten Temperaturkonstanz allgemein nur innerhalb der einzelnen Meßserien (zwischen 18° und 25°C für die verschiedenen Serien).

Fast alle Extinktionsmessungen wurden mit einem Beckman-Spektrophotometer Modell B ausgeführt — lediglich der Vergleich von Cu^{2+}-Zusatz mit Fe^{3+}-Zusatz wurde mit einem Zeiß-Filtercolorimeter Modell Elko II durchgeführt.

Die Spektren bei der RTR von Furfurol und HMF. Die zeitliche Veränderung der Furfurol-RTR-Farbstoffe

Diese Faktoren wurden unter verschiedenen Redoxbedingungen (oxydierend, ohne Zusatz, reduzierend) studiert. Folgende Anordnungen wurden verwendet:

A (reduzierend): 5 ml Aldehydlösung (in 4 n Salzsäure) + 5 ml Sn^{2+}/Sn^{4+}-Puffer (0,25 m $SnCl_2$ + 0,25 m $SnCl_4$ in 11 n Salzsäure) + 20 ml Reagens (0,004 m Phenol in 11 n Salzsäure) mischen, 1 Std im Wasserbad bei ZT stehen lassen, mit Äthanol auf 50 ml auffüllen und die Lösung bis zum Abschluß der Meßserie weiterhin im Wasserbad bei ZT aufbewahren. Aldehydkonzentration: für die Spektra 200 mg/l, für die Messung der zeitlichen Veränderung 100 mg/l.

B (ohne Zusatz): analog *A*, anstelle von 5 ml Sn^{2+}/Sn^{4+}-Puffer + 20 ml Reagens jedoch 25 ml Reagens (0,004 m Phenol in 11 n Salzsäure). Aldehydkonzentration in allen Versuchen 200 mg/l.

C (oxydierend): analog *A*, anstelle von 5 ml Sn^{2+}/Sn^{4+}-Puffer + 20 ml Reagens jedoch 25 ml Reagens (0,04 m Phenol + 500 mg/l $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ in 11 n Salzsäure). Aldehydkonzentration in allen Versuchen 200 mg/l.

D (Naphthohydrochinon): analog *A*, anstelle von 5 ml Sn^{2+}/Sn^{4+}-Puffer + 20 ml Reagens jedoch 25 ml Reagens (4 mMol Phenol in etwa 150 ml Eisessig auflösen, mit 11 n Salzsäure auf 1 l auffüllen). Aldehydkonzentration: für die Spektra 50 mg/l, für die Messung der zeitlichen Veränderung 100 mg/l.

Tabelle 2

Art des Reagenses		Extinktionsveränderung des Furfurolfarbstoffes mit der Zeit									Spektra der RTR-Farbstoffe nach 2,5 Std									
		bei 500 mμ			bei 600 mμ			bei 640 mμ			500 mμ		550 mμ		600 mμ		625 mμ		650 mμ	
		1,5 Std	2,5 Std	3,5 Std	1,5 Std	2,5 Std	3,5 Std	1,5 Std	2,5 Std	3,5 Std	Furf.	HMF	Furf.	HMF	Furf.	HMF	Furf.	HMF	Furf.	HMF
		(Die angegebenen Zahlenwerte entsprechen Extinktion · 1000)																		
1 Resorcin	oxydierend				1275	1270	1288	1417	1427	1416	1012	0935	0975	0597	1230	0455	1325	0366	1350	0300
2 Resorcin	ohne Zusatz				0649	0641	0656	0697	0718	0728										
3 Resorcin	reduzierend	0189	0178	0176	0120	0116	0119				0340	0039	0251	0025	0240	0000	0240	0000	0230	0000
4 Orcin	oxydierend	siehe Abb. 8, Seite 253									0220	0106	0280	0055	0430	0024	0445	0023	0418	0026
5 Orcin	reduzierend										0094	0000	0066	0000	0039	0000	0033	0000	0028	0000
6 2-Methylresorcin	oxydierend										0930	0880	0830	0625	0935	0477	0990	0345	0955	0278
7 4-Chlorresorcin	oxydierend				0551	0515	0497	0612	0572	0549	0420	0980	0420	0695	0515	0163	0563	0100	0595	0077
8 4,6-Dichlorresorcin	oxydierend				0805	0812	0799	0901	0896	0856	0561	1438	0571	0805	0705	0249	0751	0166	0759	0134
9 4,6-Dichlorresorcin	ohne Zusatz				0249	0312	0349	0263	0322	0340										
10 Phloroglucin	oxydierend				0832	0883	0875	0819	0850	0855	0949	0740	0866	0430	0951	0299	0950	0213	0890	0161
11 Phloroglucin	ohne Zusatz				0580	0611	0598	0486	0528	0531										
12 Phloroglucin	reduzierend	0067	0072	0084	0023	0028	0036				0093		0058		0034		0023		0017	
13 Pyrogallol	oxydierend				1000	1000	0982	0971	0980	0971	> 2500	1109	1585	0711	1129	0350	1111	0288	1081	0239
14 Pyrogallol	ohne Zusatz				0333	0338	0351	0330	0335	0344										
15 Pyrogallol	reduzierend	0332	0339	0349	0099	0099	0109				0660	0020	0279	0010	0215	0005	0208	0003	0190	0002
16 Naphthoresorcin	oxydierend				0520	0578	0598	0620	0686	0744										
17 Naphthoresorcin	ohne Zusatz				1116	1217	1207	0915	0996	1003	1008	1120	1060	1115	1271	0690	1145	0495	0861	0291

		520 mμ																		
		3,5 Std	4,5 Std	5,5 Std																
18 Naphthohydrochinon	ohne Zusatz	0410	0443	0470							wie oben									
											0210	0182	0205	0156	0094	0073	0050	0043		

In Tab. 2 ist die Mehrzahl der Ergebnisse zusammengefaßt. Allgemein zeigt die RTR des Furfurols unter den verwendeten Bedingungen eine Zeitkonstanz, die der der Stenhouse-Reaktion (SR) überlegen ist. Auch unter reduzierenden Bedingungen entstehen Färbungen, die im Vergleich mit der SR recht stabil sind. Die Zeitkonstanz der Naphthohydrochinonfärbung läßt sich nur mit den schlechtesten der RTR-Färbungen (Chlorresorcine) vergleichen.

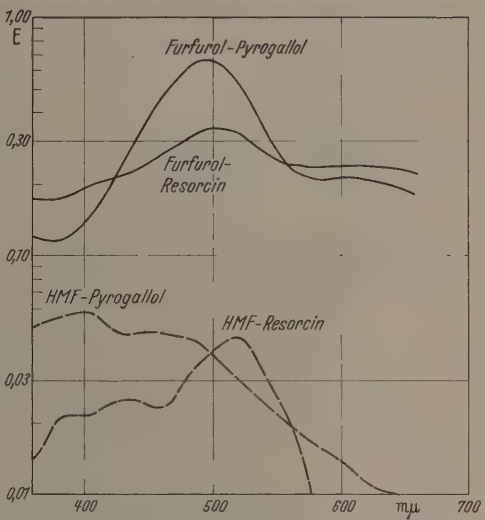


Abb. 1. Spektren des Resorcins und Pyrogallols bei der Reaktion mit Furanaldehyden in reduktivem Medium. Anordnung *A*

Die Spektralmessungen zeigen (siehe auch Abb. 1—4) deutlich, daß bei der RTR in oxydierendem Medium die Furfurolfärbungen durch die HMF-Färbungen sehr viel mehr überlappt werden, als dies bei der SR der Fall ist. Die niedrigsten Werte geben Orcin (zwischen 600 und 650 mμ etwa 5%) und 4-Chlorresorcin (zwischen 640 und 680 mμ etwa 15%). Die RTR in reduzierendem Medium gibt dagegen erheblich geringere Spektralüberlappung, wie z. B. bei Resorcin (zwischen 600 und 650 mμ um 1%) und bei Pyrogallol (zwischen 600 und 650 mμ um 6%).

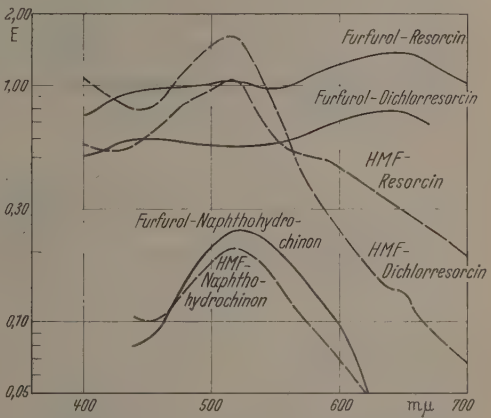


Abb. 2. RTR-Spektren des Resorcins und 4,6-Dichlorresorcins in oxydativem Medium, Spektren des Naphthohydrochinons mit Furanaldehyden ohne Redoxzusätze. Anordnung *C* und *D*

Jedoch sind unter reduzierenden Bedingungen die Extinktionen erheblich geringer als unter oxydierenden: Orcin und Phloroglucin zeigen praktisch keine Extinktion in reduzierendem Medium.

Beim Naphthohydrochinon sind die Spektra bei Reaktion mit Furfurol und mit HMF weitgehend identisch; wie nicht anders zu erwarten, da dieses Phenol mit aromatischen Aldehyden eindeutig unter Bildung von Tritanfarbstoffen reagiert[33].

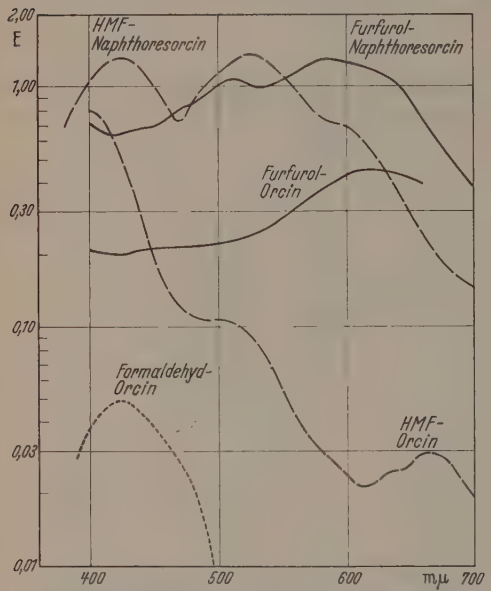


Abb. 3. RTR-Spektren des Orcins in oxydativem Medium und des Naphthoresorcins ohne Redoxzusätze. Spektrum des Orcins mit {Formaldehyd in oxydativem Medium. Anordnung *B* und *C*

Hinsichtlich der Spektralüberlappung erscheint also die Bestimmung von Furfurol neben HMF nur möglich mit folgenden Reagentien: Resorcin und Pyrogallol reduzierend sowie Orcin oxydierend. Da in Tollens-Destillaten auch Formaldehyd vorkommen kann, wurden für die genannten Reagentien auch die Spektren mit Formaldehyd gemessen (Anordnung *A* bzw. Anordnung *C*); in allen drei Fällen war die Extinktion bei Wellenlängen länger als 500 mμ praktisch Null.

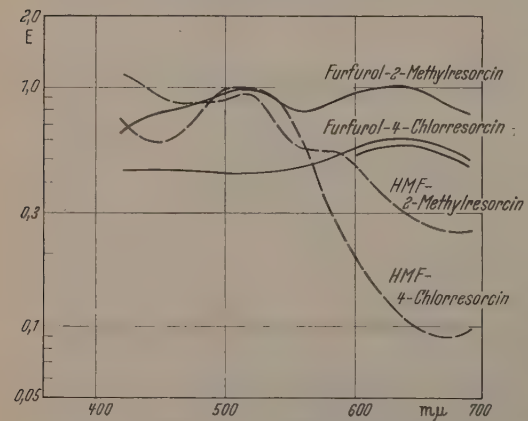


Abb. 4. RTR-Spektren des 2-Methylresorcins und des 4-Chlorresorcins in oxydativem Medium. Anordnung *C*

Beersches Gesetz und die RTR des Furfurols

Obwohl nach Überprüfung der Spektralverhältnisse bei der RTR die meisten Resorcintyp-Phenole zur Colorimetrie speziell von Tollens-Destillaten ausschieden, untersuchten wir auch bei der Mehrzahl dieser Phenole die Erfüllung des Beerschen Gesetzes.

Da nach Nozoes Untersuchungen bei der RTR des Furfurols die

Lichtabsorption oberhalb 600 mμ durch mehrere sich überlappende Maxima verursacht wird, wurde bei unseren Untersuchungen nicht nur die Reaktionsdauer, sondern auch die Wellenlänge der Messung variiert.

Anordnungen. Es wurden die gleichen Anordnungen wie zur Messung der Zeitkonstanz der Extinktionen (siehe S. 247) verwendet. Allgemein wurden Serien mit Proben von 25, 50, 100, 200, 350 und 500 mg/l Furfurol 2,25, 3,5 und 4,5 Std nach Reaktionsbeginn gemessen; lediglich bei 4-Chlorresorcin wurde erst nach 4,5 und 6 Std gemessen. Anordnung *A*: Resorcin und Pyrogallol bei 500, 600, 625 und 650 mμ. Anordnung *B*: Naphthoresorcin bei 600, 620 und 640 mμ. Anordnung *C*: Orcin, Phloroglucin und Pyrogallol bei 600, 620 und 640 mμ, 4-Chlorresorcin bei 630 mμ.

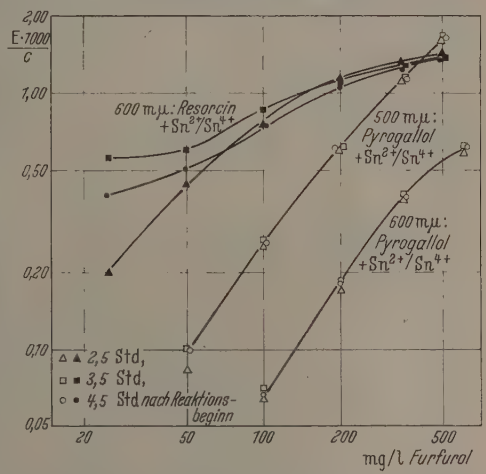


Abb. 5. Erfüllung des Beerschen Gesetzes bei der Reaktion von Resorcin und Pyrogallol mit Furfurol in reduktivem Medium. Anordnung *A*

Ein Teil der Ergebnisse ist in den Abb. 5—7 wiedergegeben. Sie zeigen eindeutig, daß die reduktiven Reagentien mit Resorcin und Pyrogallol für eine Colorimetrie des Furfurols nicht in Frage kommen. Weiterhin zeigt sich, daß es keine RTR des Furfurols gibt, die dem Beerschen Gesetz ohne jede Abweichung gehorcht. Doch können unter bestimmten Bedingungen Naphthoresorcin, Phloroglucin und Pyrogallol in ihrer Furfurol-RTR über einen weiten Konzentrationsbereich dem Beerschen Gesetz mit „einfacher Abweichung" (vgl. I. Mitteilung) gehorchen. Orcin zeigt dagegen in seiner Furfurol-RTR

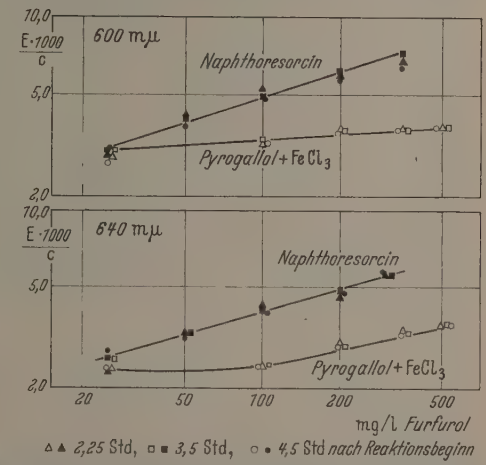
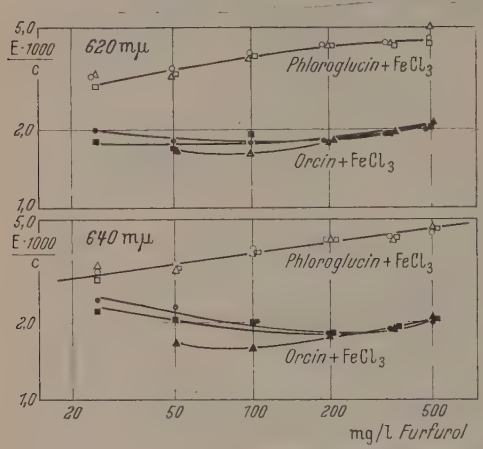


Abb. 6. Erfüllung des Beerschen Gesetzes bei der RTR des Furfurols mit Pyrogallol in oxydativem Medium und mit Naphthoresorcin ohne Redoxzusatz. Anordnung *B* und *C*

unter den angewandten Bedingungen immer eine „komplizierte Abweichung".

Eine statistische Untersuchung[8] von 20 Kalibrierungskurven, die mit der CCA 24-Methode angefertigt wurden (prinzipiell gleich Anordnung C, Phenolgehalt im Reagens 0,0032 m, Messung nach 2 Std bei 630 mμ), zeigte jedoch, daß die spezielle Form der Abweichung der Orcin-Furfurol-RTR vom Beerschen Gesetz innerhalb relativ enger Grenzen (Variationskoeffizient zwischen 2,5 und 4,5%) reproduzierbar ist; dadurch ist die prinzipielle Verwendbarkeit auch dieser RTR zur Colorimetrie des Furfurols erwiesen.



▲▲ 2,25 Std, ■■ 3,5 Std, ●● 4,5 Std nach Reaktionsbeginn

Abb. 7. Erfüllung des Beerschen Gesetzes bei der RTR des Furfurols mit Orcin und Phloroglucin in oxydativem Medium. Anordnung C

Einfluß von Fremdaldehyden auf die RTR Orcin-Furfurol

Abgesehen von der Spektralüberlappung durch die Reaktionsprodukte von Fremdaldehyden muß für die RTR des Furfurols auch die Möglichkeit einer direkten Reaktionsstörung durch Fremdaldehyde berücksichtigt werden. Wir überprüften diesen Faktor nur beim Orcin unter den Bedingungen der CCA 24-Methode.

In mehreren Serien wurden folgende synthetische Tollens-Destillate zwischen 2 und 4 Std nach Reaktionsbeginn colorimetriert: a) 240 mg/l Furfurol, b) wie vorher + 30 mg/l HMF und c) wie b + 50 mg/l Formaldehyd, alle drei in 4 n Salzsäure. Die für b) und c) erhaltenen Extinktionen streuten nach beiden Seiten der durchschnittlichen Extinktion von a) innerhalb der für die CCA-Methode angegebenen Grenzen; es ist also keinerlei signifikanter Einfluß von HMF und Formaldehyd für die CCA 24-Methode nachzuweisen.

Vergleich des Einflusses von Cu^{II}- und Fe^{III}-Ionen auf die RTR Orcin-Furfurol

Die unpraktische Form der Eichkurve für die RTR Orcin-Furfurol bei Fe^{3+}-Zusatz (CCA 24-Methode) veranlaßte uns, die Angaben zu überprüfen, nach denen Cu^{2+}-Zusatz bei dieser RTR eine bessere Erfüllung des Beerschen Gesetzes bewirken soll[6,41]. Wir untersuchten teils den Einfluß steigenden alleinigen Cu^{2+}-Zusatzes zu einem CCA 24-Reagens und teils in Serienversuchen die zeitliche Veränderung von Eichkurven

in Abhängigkeit von äquimolekularem Cu^{2+}- bzw. Fe^{3+}-Zusatz zu einem CCA 24-Reagens. Die Messungen wurden mit einem Filtercolorimeter Zeiss Elko II und dem Interferenzfilter 620 mμ durchgeführt.

Es zeigte sich, daß eine Erhöhung der $CuCl_2$-Konzentration im Reagens nur das Extinktionsniveau der Eichkurven verschob, nicht aber ihre Form prinzipiell veränderte. Die Form dieser Kurven in einem E/c:c-Diagramm entsprach tatsächlich im Gegensatz zu den $FeCl_3$-Kurven recht gut einer Kurve mit „einfacher Abweichung" vom Beerschen Gesetz. Abb. 8 zeigt den Vergleich von $CuCl_2$- und $FeCl_3$-Eichkurven in einem E/c:Zeit-Diagramm. Der Gesamteindruck ist, daß bei der RTR mit $CuCl_2$ einfachere Verhältnisse vorliegen, als bei der RTR mit $FeCl_3$. Praktisch gesehen zeigt aber die $FeCl_3$-RTR einen wesentlichen Vorteil dadurch, daß sie früher ein Stadium erreicht, in dem die zeitliche Veränderung der Extinktion gering ist; genau in diesem Bereich liegt auch die CCA 24-Methode. Die RTR mit $CuCl_2$ erreicht das Stadium einer geringen zeitlichen Extinktionsveränderung erst 2 Std später, dann aber mit dem Vorteil einer einfacher geformten Eichkurve.

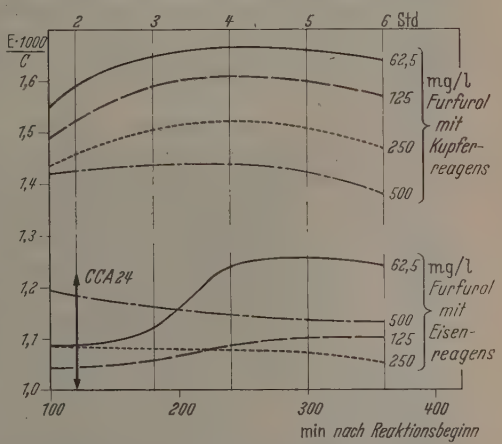


Abb. 8. Vergleich des Einflusses von Cu^{2+} und Fe^{3+} auf die Erfüllung des Beerschen Gesetzes bei der RTR Orcin-Furfurol

Es wurde auch versucht, durch Mischung von $CuCl_2$ und $FeCl_3$ in verschiedenen Verhältnissen ein Reagens zu erhalten, das Eichkurven für die RTR Orcin-Furfurol mit weitergehender Annäherung an das Beersche Gesetz gibt und gleichzeitig geringe zeitliche Veränderung der Extinktion aufweist; es zeigte sich jedoch, daß kein Reagens zu finden war, das diesen beiden Forderungen gleichzeitig entsprach.

Diskussion

Die Verwendung der RTR zur Bestimmung von Furfurol in Tollens-Destillaten schränkt den Kreis der an sich möglichen Reaktionsbedingungen ein; Kondensation in wasserfreiem Medium ist nicht möglich, und die Anwesenheit von HMF und Formaldehyd muß berücksichtigt werden. Außerdem sind Methoden mit Erhitzen bei der Reaktion und darauffolgender Abkühlung zur Colorimetrie zu vermeiden, da solche Verfahren nicht das Optimum an Genauigkeit liefern.

Unsere Untersuchungen erweisen nun, daß unter derartigen Bedingungen als einziges Phenol das *Orcin* als Furfurolreagens verwendbar ist; zureichende Zeitkonstanz der Extinktion, geringe Spektralüberlappung durch die HMF-RTR und nicht nachweisbare reaktive Beeinflussung durch HMF oder Formaldehyd sind seine günstigsten Eigenschaften. Das Beersche Gesetz wird durch das Orcin jedoch nicht erfüllt; bei dem gewöhnlich verwendeten Fe^{3+}-Zusatz ist die Abweichung „kompliziert", doch ist die Form dieser Abweichung innerhalb zureichender Grenzen reproduzierbar. Verwendet man Cu^{2+}-Zusatz, so ist die Abweichung vom Beerschen Gesetz lediglich „einfach", man muß in diesem Fall eine längere Reaktionsdauer in Kauf nehmen. Im ganzen gesehen ist Orcin ein Reagens mit ausgeglichenen Eigenschaften, dessen besonderer Vorteil darin liegt, daß Unterschiede im Typ des zu untersuchenden Destillates — Pentosen, Zellstoff oder Holz — innerhalb der Genauigkeitsgrenzen der Farbreaktion selbst sich nicht auf die Furfurolbestimmung auswirken. Der optimale colorimetrische Bereich für das Orcin liegt bei etwa 200 mg/l Furfurol in der analysenfertigen Probe.

Alle anderen untersuchten Resorcin-Phenole scheiden als colorimetrische Reagentien für Furfurol in Tollens-Destillaten aus, weil sie mit oder ohne oxydativen Zusatz eine zu starke Spektralüberlappung durch die HMF-RTR geben. Einige Resorcin-Phenole, die in reduktiver Kondensation nur geringe Spektralüberlappung des Furfurolproduktes durch das HMF-Produkt zeigen, scheiden deshalb aus, weil sie dabei nicht einmal in gröbster Näherung dem Beerschen Gesetz gehorchen.

Ein gewisses Interesse verdient die Feststellung, daß die RTR nicht nur von meta-Di- und Tri-hydroxybenzolen gegeben wird, sondern, daß unter kräftigen polaren Bedingungen auch metaständige Methylgruppen ebenfalls Monohydroxybenzole zur RTR befähigen.

Die papierchromatographische Untersuchung eines Orcin-Furfurol-RTR-Produktes brachte einen weiteren Beweis für das Auftreten einer Mehrzahl von Komponenten bei der RTR.

Summary

A review is given of the colour reaction of phenols of the resorcinol type with furfural (RTR) and of its qualitative and quantitative analytical applications.

It was found that not only resorcinols but also m-methylsubstituted phenols can give the typical RTR. Paperchromatography of the RTR product of orcinol with furfural showed the complexity of the product.

A number of factors, which influence the use of the RTR for the colorimetric determination of furfural in Tollens-distillates have been studied for about 10 phenols of the resorcinol type. In most cases spectral overlapping by the reaction product with 5-hydroxymethylfurfural (HMF)

makes the phenols inapplicable. The use of a reductive medium for the colour reaction of furfural with these phenols eliminates this defect but by the result of extreme deviation from BEERS law.

Orcinol was found to be suitable as furfural reagent for Tollens-distillates. It is fairly unsensitive to HMF and formaldehyde both in spectral overlapping and reactive influence. The RTR of orcinol with furfural does not follow BEERS law, the form of its deviation is dependent on Fe^{3+} or Cu^{2+} addition but in each case reproducible. Its optimal sample concentration of furfural from the colorimetric view-point is 200 mg/l.

Literatur

[1] AESCHLIMAN, F., P. O. BETHGE u. J. H. EGGERS: diese Z. **161**, 324 (1958). — [2] ALBAUM, H. G., u. W. W. UMBREIT: J. biol. Chemistry **167**, 369 (1947). — [3] d'ALESSIO DE CARNEVALE BONINO, R. C.: Rev. Asoc. bioquím. argent. **17**, 273 (1952). — [4] BABIN, R., G. DELMON u. P. BLANQUET: Bull. Soc. pharm. Bordeaux **91**, 208 (1953). — [5] BAEYER, A.: Ber. dtsch. chem. Ges. **5**, 26 (1872). — [6] BARRENSCHEEN, H. K., u. A. PEHAM: Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **272**, 81 (1942). — [7] BENEVUE, A., u. K. T. WILLIAMS: Chemist-Analyst **41**, 5 (1952). — [8] BETHGE, P. O., u. J. H. EGGERS: Svensk Papperstidn., in Vorbereitung. — [9] BIAL, M.: Dtsch. med. Wschr. **28**, 253 (1902). — [10] BROWN, A. H.: Arch. Biochemistry **11**, 269 (1946). — [11] DEDONDER, R.: Bull. Soc. Chim. biol. **34**, 144 (1952). — [12] DEDONDER, R.: Bull. Soc. chim. France **19**, 874 (1952). — [13] DIEMAIR, W., u. G. LIX: Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **66**, 540 (1933); vgl. diese Z. **100**, 229 (1935). — [14] DIEMAIR, W., u. K. H. SCHRÖDER: Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **88**, 137, 146 (1948). — [15] DISCHE, Z., u. E. BORENFREUND: Biochim. biophysica Acta (Amsterdam) **23**, 639 (1957). — [16] DRURY, H. F.: Arch. Biochemistry **19**, 455 (1948); vgl. auch diese Z. **136**, 224 (1952). — [17] FARRER, K. T. H.: Austral. chem. Inst. J. Proc. **11**, 186 (1944). — [18] FERNELL, W. R., u. H. K. KING: Analyst **78**, 80 (1953); vgl. diese Z. **142**, 151 (1954). — [19] FLEURY, P., u. G. POIROT: J. Pharmac. Chim. **26**, 87 (1922). — [20] HEYNS, K., W. WALTER u. W. HEYDE: Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **304**, 279 (1956). — [21] IHL, A.: Chemiker-Ztg. **9**, 231 (1885). — [22] JOHANSSON, A.: Svensk Papperstidn. **55**, 820 (1952). — [23] KLEVSTRAND, R., u. A. NORDAL: Acta chem. scand. **4**, 1320 (1950). — [24] LINDH, N. O.: Ark. Kemi **10**, 569 (1957); vgl. diese Z. **159**, 236 (1957/58). — [25] MANDEL, I. A., u. C. NEUBERG: Biochem. Z. **13**, 148 (1908); vgl. diese Z. **49**, 505 (1910). — [26] MEJBAUM, W.: Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **258**, 117 (1939). — [27] MILITZER, W. E.: Arch. Biochemistry **9**, 85 (1946). — [28] MILLER, G. L., R. H. GOLDER u. E. E. MILLER: Analyt. Chemistry **23**, 903 (1951); vgl. diese Z. **136**, 224 (1952). — [29] NOZOE, T.: J. chem. Soc. Japan **57**, 798, 813 (1936). — [30] PEDINELLI, M., u. V. PESSARELLI: Atti X° Congr. Internat. Chim. **3**, 454 (1939.) — [31] PEDINELLI, M., u. V. PESSARELLI: Boll. Sci. Facolt. Chim. Ind. Bologna **1940**, 99. — [32] PLAHL, W., u. E. FÜRSTENAU-OBADALEK: Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **73**, 148 (1937). — [33] RAUDNITZ, H., u. G. PULUJ: Ber. dtsch. chem. Ges. **64**, 2214 (1931). — [34] ROLEFF, H.: Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **91**, 346 (1950). — [35] SCHAFFER, F., u. E. ARBENZ: Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. **5**, 161 (1914); vgl. diese Z. **61**, 358 (1922). — [36] SELIWANOFF, T.: Ber. dtsch. chem. Ges. **20**, 181 (1887); vgl. diese Z. **33**, 230 (1894). — [37] SVENNERHOLM, L.: Ark. Kemi **10**, 581 (1957). — [38] SVENNERHOLM, L.: Acta chem. scand. **12**, 547 (1958); vgl. diese Z. **168**, 397 (1959). — [39] TOLLENS, B., u. E. W. ALLEN: Liebigs Ann. Chem. **260**, 289 (1890). — [40] TOLLENS, B., u. F. RORIVE: Ber. dtsch. chem. Ges. **41**, 1783 (1908);

vgl. diese Z. 48, 657 (1909). — [41] Vályi-Nagy, T.: Z. Vitamin-, Hormon- u. Fermentforsch. (Wien) 1, 279 (1947). — [42] Vasseur, E.: Acta chem. scand. 2, 693 (1948). — [43] Woker, G., u. I. Antener: Helv. chim. Acta 22, 666 (1939). — [44] Zahnd, H., u. S. Sandler: Chemist-Analyst 46, 39 (1957); vgl. diese Z. 161, 290 (1958). — [45] Cellulosaindustr. Centrallab. Anal. Kommitee: Svensk Papperstidn. 54, 178 (1951).

Dipl. Chem. J. H. Eggers, Svenska Träforskningsinstitutet,
Drottning Kristinas Väg 61, Stockholm Ö (Schweden)

Chemisches Institut der Hochschule für Veterinärwissenschaften, Budapest, und Chemisches Institut der Universität für Landwirtschaftswissenschaften, Budapest

Bestimmung der Perjodat-, Jodat-, Bromat- und Chlorationen nebeneinander

Von
László Szekeres

(Eingegangen am 31. März 1959)

Das zur Bestimmung der Perjodat- und Bromationen nebeneinander vorgeschlagene Verfahren[4] kann auch zur Bestimmung der JO_4^-, JO_3^- und BrO_3^--Ionen nebeneinander verwendet werden. Zu diesem Zweck werden in einem aliquoten Teil der zu untersuchenden Lösung die drei Ionen zusammen jodometrisch bestimmt, in einem anderen aliquoten Teil werden die Perjodationen mit Wasserstoffperoxyd reduziert, worauf man die Summe Jodat + Bromat titriert, in einem dritten Teil werden die Perjodationen mit Bromwasserstoff zu Jodationen, die Bromationen hingegen zu elementarem Brom reduziert, das dann selektiv neben den Jodationen in alkalischem Medium mit Harnstoff, Wasserstoffperoxyd, Äthylalkohol, Natriumformiat oder Natriumoxalat zu Bromid weiter reduziert wird. Die anschließende Titration entspricht der Summe von ursprünglich vorhandenem und aus Perjodat entstandenem Jodat.

Zur Bestimmung der JO_4^-, JO_3^-, BrO_3^- und ClO_3^--Ionen ist das Verfahren von Barnebey[1] bekannt. Dieses Verfahren gibt, wenn die experimentellen Verhältnisse genau eingehalten werden, gute Resultate. Es gelingt aber auch, auf Grund der früher mitgeteilten[4] und der vorstehend gekennzeichneten Prinzipien die vier Halogenate nebeneinander festzustellen. Während das Verfahren von Barnebey darauf beruht, daß die Redoxpotentiale in großem Maße p_H-abhängig sind, beruht das mitzuteilende Verfahren hauptsächlich darauf, daß von den Halogenationen die Perjodat- und Bromationen selektiv neben den beiden anderen Ionen zu reduzieren sind.

Man entnimmt der zu prüfenden Lösung 4 aliquote Anteile. Im ersten Anteil mißt man prinzipiell nach dem Verfahren von Ditz-Rupp[2,3] die Gesamtmenge der anwesenden Ionen. Dazu behandelt man zunächst mit Bromwasserstoff in stark saurer Lösung.

Von den sauerstoffhaltigen Ionen der Halogene sind die Bromat-, Chlorat- und Perjodationen mit Bromwasserstoff quantitativ, die Jodationen dagegen nur unvollständig reduzierbar[5]. Die Reaktion wird durch den Sauerstoff der Luft nicht gestört. Nach beendeter Reduktion wird die Lösung mit destilliertem Wasser verdünnt und mit Kaliumjodid versetzt, worauf die Reduktion des Jodatrestes erfolgt. Das insgesamt freigewordene Jod ist der Summe aller Halogenationen äquivalent (Verbrauch *a* ml Thiosulfatlösung).

Der zweite aliquote Anteil wird 1 n schwefelsauer gemacht, mit 2%iger Kaliumjodidlösung versetzt und mit Thiosulfatlösung titriert. Der Thiosulfatverbrauch (*b* ml) entspricht der Summe von Perjodat, Jodat und Bromat. Die Chlorationen reagieren in 1 n schwefelsaurer Lösung mit Jodidionen nur äußerst langsam und beeinträchtigen die Bestimmung nicht.

Der dritte aliquote Anteil wird in Gegenwart von Natriumhydrogencarbonat mit Wasserstoffperoxyd erwärmt. Die Perjodationen werden zu Jodationen reduziert, wogegen die Jodat-, Bromat- und Chlorationen unverändert bleiben. Nachdem der Überschuß an Wasserstoffperoxyd durch Erwärmen zerlegt worden ist, macht man 1 n schwefelsauer, fügt eine 2%ige Kaliumjodidlösung hinzu und mißt die Menge des durch die Jodat- und Bromationen freigemachten Jods (Verbrauch *c* ml Thiosulfatlösung).

Der Unterschied in den Verbrauchen an Thiosulfatlösung zwischen der zweiten und dritten Titration wird durch die Reduktion der Perjodationen hervorgerufen, die auf diese Weise selektiv neben den anderen Halogenationen bestimmt werden.

Der vierte aliquote Anteil wird mit Kaliumbromid und konzentrierter Salzsäure behandelt. Der entstandene Bromwasserstoff reduziert die Chlorat- und Bromationen zu elementarem Brom, die Perjodationen zu Jodationen und diese zum Teil weiter zu Jodmonobromid. Demzufolge enthält die Lösung Jodationen, elementares Brom und etwas Jodmonobromid. Dieses Gemisch wird alkalisch gemacht, worauf die entstehenden Hypobromitionen das elementare Jod zu Jodationen oxydieren. Den Überschuß an Hypobromit reduziert man selektiv neben Jodationen mit einer Lösung von Harnstoff, Wasserstoffperoxyd, Natriumformiat, Natriumoxalat oder Äthanol zu Bromid und bestimmt anschließend die Jodationen jodometrisch. Der Thiosulfatverbrauch (*d* ml) entspricht der Summe der ursprünglich vorhandenen und aus den Perjodationen durch Reduktion entstandenen Jodationen.

Tabelle

Lfd. Nr.	Angewandt ml 0,1 n Lösungen von				Verbrauch ml 0,1 n $Na_2S_2O_3$-Maßlösung									
					a		b		c		d			
	KJO_4	KJO_3	$KBrO_3$	$KClO_3$	Gefunden	Berechnet	Gefunden	Berechnet	Gefunden	Berechnet	Gefunden	Berechnet		
1	10	10	5	5	30,40	30,50	30,00	24,80	24,90	25,00	22,40	22,40	22,50	17,45	17,55	17,50
2	10	5	10	5	30,25	30,35	30,00	24,80	24,85	25,00	22,30	22,35	22,50	12,60	12,50	12,50
3	10	5	5	10	30,40	30,50	30,00	19,90	19,80	20,00	17,30	17,30	17,50	12,60	12,50	12,50
4	5	10	10	5	30,20	30,25	30,00	24,70	24,75	25,00	23,55	23,60	23,75	13,70	13,80	13,75
5	5	5	10	10	30,25	30,30	30,00	19,70	19,85	20,00	18,60	18,55	18,75	8,85	8,75	8,75
6	5	5	5	10	25,20	25,30	25,00	14,85	14,90	15,00	13,60	13,65	13,75	8,85	8,75	8,75
7	5	5	10	5	25,20	25,35	25,00	20,15	19,80	20,00	18,60	18,70	18,75	8,80	8,80	8,75
8	5	10	5	5	25,20	25,15	25,00	19,80	19,85	20,00	18,65	18,65	18,75	13,80	13,70	13,75
9	10	5	5	5	25,20	25,20	25,00	19,80	19,85	20,00	17,30	17,30	17,50	12,45	12,55	12,50
10	15	5	5	5	30,25	30,30	24,80	24,80	24,80	25,00	20,95	22,00	21,25	16,15	16,15	16,25
11	5	15	5	5	30,25	30,20	30,00	24,70	24,80	25,00	23,50	23,50	23,75	18,65	18,85	18,75
12	5	5	15	5	30,30	30,25	30,00	24,80	24,90	25,00	23,50	23,45	23,75	8,85	8,75	8,75
13	15	2	2	5	24,20	24,30	24,00	18,90	18,90	19,00	15,10	15,15	15,25	13,20	13,30	13,25
14	10	2	10	5	27,20	27,20	27,00	21,80	21,75	22,00	19,25	19,30	19,50	9,55	9,40	9,50

Berechnung: Bezeichnet man mit q, x, y und z die Mengen (in Milliliter) der den Chlorat-, Perjodat-, Jodat- bzw. Bromationen äquivalenten Natriumthiosulfatmaßlösung, so findet man: $q = a-b$; $x = 4(b-c)$; $y = d-3(b-c)$; $z = c-d$.

Zur Überprüfung des geschilderten Verfahrens wurden bekannte Raumteile etwa 0,1 normaler Lösungen von Chlorat, Bromat, Jodat und Perjodat gemischt und analysiert. Wie aus der Tabelle hervorgeht, liefert das Verfahren Ergebnisse von befriedigender Genauigkeit, wenn man von dem Thiosulfatverbrauch a 1% substrahiert und die Werte von b und c um 1% erhöht.

Arbeitsvorschrift

Man entnimmt der zu untersuchenden ungefähr 0,1 n Lösung aliquote Anteile von je 25 ml.

Der erste aliquote Anteil wird mit 30 ml konz. Salzsäure und 2 g Kaliumbromid versetzt und das Gemisch in einer mit eingeschliffenem Stopfen versehenen Flasche etwa 30—60 min stehen gelassen. Nach Verdünnen mit 100 ml Wasser fügt man der braunen Lösung 1 g Kaliumjodid zu und titriert mit 0,1 n Natriumthiosulfatlösung (a).

Der zweite aliquote Anteil wird mit 30 ml einer 2%igen Kaliumjodidlösung, 1 g Kaliumbromid und 50 ml 2 n Schwefelsäure vermischt. Nach 3—5 min titriert man mit 0,1 n Thiosulfatlösung (b).

Dem dritten aliquoten Anteil fügt man 10 ml dest. Wasser, 1 g Natriumhydrogencarbonat und 10 ml einer 3%igen Wasserstoffperoxydlösung zu und erwärmt auf dem Wasserbad bis zum Aufhören der Gasentwicklung (15—30 min). Nach dem Abkühlen wird das wasserstoffperoxydfreie Gemisch mit 15 ml einer 4%igen Kaliumjodidlösung und 40 ml 2 n Schwefelsäure versetzt. Nach einer Wartezeit von 3—5 min wird mit 0,1 n Thiosulfatlösung titriert (c).

Den vierten aliquoten Anteil versetzt man mit 5 ml konz. Salzsäure und 1 g Kaliumbromid und verdünnt die braune Lösung nach 10 min mit 25 ml Wasser. Die zugegebene Salzsäure wird mit 10 ml 5 n Natronlauge neutralisiert, das Gemisch mit 3 g Natriumhydrogencarbonat und 20 ml einer 2%igen Harnstofflösung versetzt und 15 min auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Abkühlen fügt man der Lösung 30 ml 2%ige Kaliumjodidlösung und 10 ml 10 n Schwefelsäure zu und mißt mit 0,1 n Thiosulfatlösung (d).

Zusammenfassung

Bei dem beschriebenen Verfahren zur Analyse eines Gemisches von Perjodat, Jodat, Bromat und Chlorat sind vier jodometrische Titrationen notwendig, die in vier aliquoten Teilen der zu untersuchenden Lösung durchgeführt werden.

Die erste Titration ergibt auf Grund der Umsetzung die Summe aller Halogensauerstoffsäuren.

Den zweiten aliquoten Anteil versetzt man in 1 n schwefelsaurer Lösung mit verdünnter Kaliumjodidlösung und findet so die Summe der Perjodat-, Jodat- und Bromationen.

Im dritten aliquoten Anteil werden die Perjodationen mit Wasserstoffperoxyd in Anwesenheit von Natriumhydrogencarbonat reduziert. Nach dem Zerstören des H_2O_2-Überschusses durch Erwärmen entspricht das Titrationsergebnis der Summe der Jodat- und Bromationen.

Dem vierten aliquoten Anteil gibt man konzentrierte Salzsäure sowie Kaliumbromid hinzu, macht nach gewisser Wartezeit das Gemisch alkalisch und reduziert das entstandene Hypobromit mit einer Harnstofflösung. Nach erfolgter Reduktion liefert die Titration den Jodatgehalt der Lösung.

Frl. Etelka Kardos gebührt Dank für die Durchführung der vorliegenden Versuche.

Literatur

[1] Barnebey, O. L.: J. Amer. chem. Soc. **38**, 332 (1916); vgl. diese Z. **61**, 288 (1922). — [2] Ditz, H.: Chemiker-Ztg. **25**, 727 (1901); vgl. diese Z. **45**, 532 (1906). — [3] Rupp, E.: Diese Z. **56**, 580 (1917). — [4] Szekeres, L.: Diese Z. **165**, 32 (1959). — [5] Szekeres, L.: Magyar Tudományos Akadémia Kémiai Tudományok Osztályának Közleményei **9**, 393 (1958).

Prof. Dr. L. Szekeres, Budapest VII., Peterdy u. 12 (Ungarn)

Chemistry Department, Banaras Hindu University, Banaras (India)

Conductometric and p_H Studies on Cobalt Tellurite

By

G. S. Deshmukh, V. D. Anand and A. K. Vishwanath

With 4 Figures in the Text

(Received April 30, 1959)

Lenher and Wolensky[4] prepared and studied the properties of tellurites of K, Na, Ag, Ba, Mg, Cd, Ni, Co, Mn, Pb and NH_4^+ and also the normal, di- and tetratellurites of alkali metals. They obtained cobalt tellurite as a dark purple precipitate from solution of cobalt chloride and suggested $CoTeO_3 \cdot H_2O$ as the formula, as supported by the analysis of the compound. Recent results[1] from these laboratories showed that under appropriate conditions this precipitation reaction may be utilized for the estimation of cobalt. The composition of the compound was determined by the conventional gravimetric and titrimetric procedures. Further confirmation of these observations was sought through conductometric titrations under varied experimental conditions and also by measurement of p_H of the system during the process of precipitation. The present communication reports these results in some detail.

Experimental and Results

Solutions, Apparatus

Potassium tellurite solution was obtained by dissolving the B.D.H. reagent grade sample in conductivity water and its tellurium content determined by the usual gravimetric and volumetric procedures[3,5]. The strength of the cobalt chloride solution was 0.09932 M.

Wissenschaftliche Technische Werkstätten (WTW) conductivity meter type LBR/B, a 220 volt, A.C. line operated, direct reading electronic instrument with a magic eye as the zero indicator was used for conductivity measurements. The readings were recorded in mhos and ohms at 50 cycles. The conductometric titration cell WTW type LTI, having platinized platinum electrodes and a 2 ml micro-burette, was connected to the terminal "Cell" on the meter. The main switch was turned "on" and the selector switch to mhos for recording the conductivity directly. The instrument was set for zero loss angle and highest sensitivity. The range switch was moved to the expected range and the pointer knob rotated, till the magic eye showed the maximum shadow angle. The scale value was now read and multiplied by the factor indicated on the range selector switch to find the conductivity directly.

The Beckman Zeromatic, line operated, p_H meter was used for the p_H measurements.

Titration of $CoCl_2$ against K_2TeO_3

The conductivity titration cell containing a known volume of $CoCl_2$ was placed on a magnetic stirrer. Initial conductance of the solution was

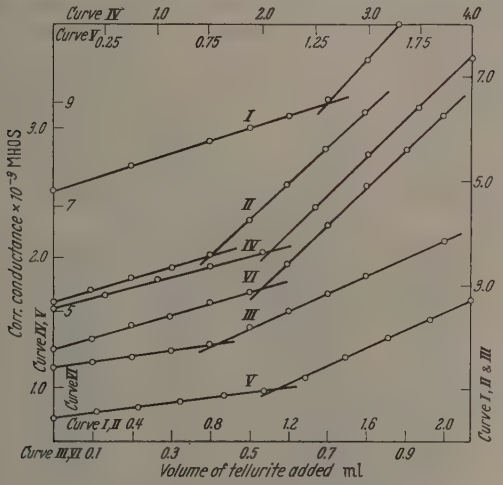


Fig. 1. Direct Conductometric Titrations

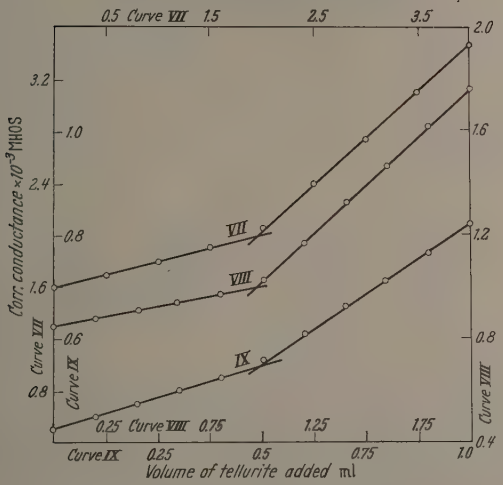


Fig. 2. Reverse Conductometric Titrations

noted and readings were taken after each small addition of K_2TeO_3 solution from the microburette. The solution was stirred and the precipitate allowed to settle before the reading was taken (*cf.* Fig. 1, Curves

I—*VI*, Table, expts. 1—6). Fig. 2 (Curves *VII*—*IX*, Table, expts. 7—9) refers to the reverse titration in which $CoCl_2$ solution was added from the microburette to the K_2TeO_3 solution in the cell. Temperature was maintained at 25 $\pm$ 0.5°C by circulating water from a constant temperature water bath in the jacket provided in the cell for the purpose, throughout the course of these measurements.

Table. *Conductometric and p_H Titration of Cobalt Tellurite*

Experiment No.	Vol. of $CoCl_2$ solution (ml)	Molarity of $CoCl_2$ solution (M)	Vol. of K_2TeO_3 solution (ml)	Molarity of K_2TeO_3 solution (M)	Molar Ratio Co:Te
		Direct conductometric titrations			
1	35.00	0.019864	1.410	0.4960	1:1.0059
2	40.00	0.009932	0.800	0.4960	1:0.9988
3	40.00	0.004966	0.406	0.4960	1:1.0138
4	40.00	0.004966	2.075	0.0964	1:1.0019
5	40.00	0.002483	1.037	0.0964	1:1.0065
6	40.00	0.001242	0.520	0.0964	1:1.0090
		Reverse conductometric titrations			
7	1.925	0.09932	40.00	0.00482	1:1.0089
8	0.960	0.09932	40.00	0.00240	1:1.0069
9	0.480	0.09932	40.00	0.00120	1:1.0068
		Effect of alcohol concentration			
10 (aq.)	50.00	0.09932	1.0300	0.0482	1:0.9997
11 (10% alcohol)	50.00	0.09932	1.0375	0.0482	1:1.0070
12 (30% alcohol)	50.00	0.09932	1.0375	0.0482	1:1.0070
13 (50% alcohol)	50.00	0.09932	1.0250	0.0482	1:0.9968
		p_H titrations			
14	20.00	0.04966	2.050	0.4820	1:0.9950
15	20.00	0.02483	1.030	0.4820	1:0.9997
16	20.00	0.01242	0.515	0.4820	1:0.9993
17	40.00	0.007449	0.615	0.4820	1:0.9982
18	40.00	0.004966	0.420	0.4820	1:1.0019

The effect of addition of ethanol on the break in the titration curve was also studied. These results (Fig. 3, curves *a*—*d*, Table, expts. 10—13) showed that the break in the curve was sharper and consequently the end point was well defined in the absence of ethanol. For purposes of comparison the plots obtained in the presence of 50, 30 and 10% ethanol respectively have been shown along with the one in which the titration was carried out in aqueous medium only.

In plotting the curves in Figs. 1—3, the volume correction[2] was always taken into consideration.

p_H Titrations

It was observed that the initial p_H of the cobalt solution was about 6.5 and that of potassium tellurite $\approx$ 8.5. The final p_H after the addition of excess K_2TeO_3 *i.e.*, after complete precipitation of cobalt tellurite was about 10.2. The variation of p_H during the addition of K_2TeO_3 to $CoCl_2$ was, therefore, studied. An aliquot of cobalt solution was taken in a beaker and its p_H noted. After each small addition of potassium tellurite the contents were thoroughly stirred and the p_H was read, till an excess of K_2TeO_3 had been added and the precipitation of cobalt tellurite was complete. These results are shown in Fig. 4 (Curves *A*—*E*; *cf.* Table, expts. 14—18).

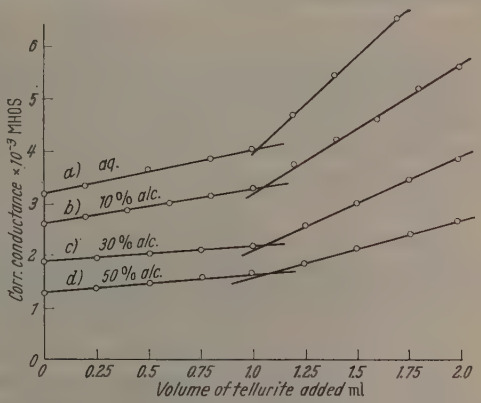


Fig. 3. Effect of Alcohol Concentration

Curves in Figs. 1 and 2 show that in direct as well as reverse titrations the break in conductivity corresponds to the molar ratio of 1:1 for cobalt and tellurium. p_H measurements plotted in Fig. 4 also lead to the same observation, indicating thereby the formation of $CoTeO_3$. Both conductometric and p_H titrations were valid over a wide range of cobalt concentration giving fairly accurate results, within the limits of experimental error, and only one break is observed throughout these titrations, thus confirming that under the conditions reported only the normal tellurite is formed.

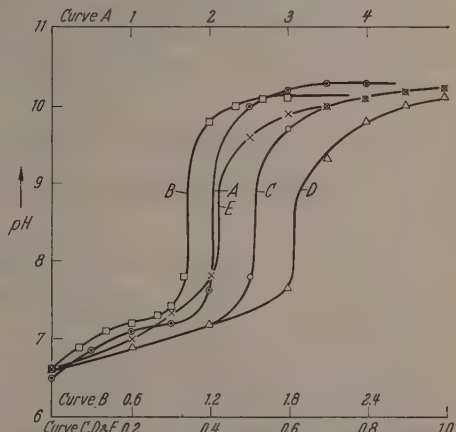


Fig. 4. p_H Titrations

Since the titrations are possible in aqueous medium and denote invariably a 1:1 molar ratio for Co and Te, it may be concluded that the present method affords a simple, accurate and easily applicable procedure for the determination of cobalt.

Summary

Conductometric and p_H titration procedures for the determination of cobalt over a wide range of concentrations of cobalt solutions are described. Direct, as well as reverse titration procedure are shown to be possible and the effect of varying ethanol concentrations is reported. Both conductometric and p_H studies lend support to the 1:1 molar ratio of Co and Te.

Sincere thanks of the authors are due to Prof. S. S. Joshi, D. Sc. (London), Head of the Chemistry Department for keen interest and facilities. The award of a scholarship to one of us (V. D. A.) by the Ministry of Scientific Research and Cultural Affairs is also acknowledged.

References

[1] Anand, V. D., and G. S. Deshmukh: Z. analyt. Chem. **172**, 264 (1960). — [2] Davies, C. W.: The Conductivity of Solutions. Chapman & Hall, London, 2nd Ed., 1938, p. 238. — [3] Lenher, V., and A. W. Homberger: J. Amer. chem. Soc., **30**, 387 (1908); cf. Z. analyt. Chem. **50**, 516 (1911). — [4] Lenher, V., and E. Wolensky: J. Amer. chem. Soc., **35**, 718 (1913). — [5] Vogel, A. I.: A Text Book of Quantitative Inorganic Analysis. Longman Green & Co. Inc., New York, 2nd Ed., 1953, p. 310.

V. D. Anand, Chemical Laboratories, Banaras Hindu University, Banaras-5, India

---

Chemistry Department, Banaras Hindu University, Banaras (India)

Determination of Cobalt as Tellurite

By

V. D. Anand and G. S. Deshmukh

(Received August 5, 1959)

Tellurous acid is dibasic and forms a series of normal tellurites[3], R_2TeO_3, as also hypotellurites, $RHTeO_3$, and salts of the hypothetical pyrotellurous acid $H_2Te_2O_5$, tetratellurous acid $H_2Te_4O_9$ and hexatellurous acid $H_2Te_6O_{13}$. Montignie[4] recently classified tellurites as (a) neutral salts, given by alkali metals, alkaline earths and other metals except Bi, Sn, Fe, Ce, Zr and W; (b) acid salts, given by alkali metals; (c) polytellurites, also given by alkali metals and (d) basic tellurites, given by Zr and U. In general tellurites of alkali and alkaline earth metals are soluble whereas those of heavy metals are only sparingly soluble.

Lenher and Wolensky[2] obtained cobalt tellurite as a dark purple precipitate and found it to be a monohydrate $CoTeO_3 \cdot H_2O$, melting between 300°—400°C, without decomposition but with the loss of its water of crystallization.

Information in the literature on the composition of cobalt tellurite and its utilization in quantitative analysis is meagre. Preliminary experiments showed that under appropriate experimental conditions this precipitation reaction is quantitative. A systematic study of the composition of the precipitate and its utility in the quantitative determination of cobalt as tellurite was, therefore, undertaken.

Experiments and Results

Reagents and Solutions

Tellurite. Approximately 0.5 M solution was prepared by dissolving about 32 g of K_2TeO_3 (B.D.H. reagent grade) in distilled water and making up to 250 ml. It was standardized gravimetrically by the method of Lenher and Homberger[1].

0.1 M Solution of cobalt chloride (B.D.H. Analar grade) was standardized by the α-nitroso β-naphthol procedure[5].

The potassium dichromate solution was exactly 0.10 N, and an approximately *0.10 N solution of ferrous ammonium sulphate* was standardized against this dichromate solution.

Determination of Cobalt

To an aliquot of cobalt solution was added a measured excess of tellurite and 1—2 g KCl to control the p_H between 9—10 and to aid the coagulation of the gelatinous precipitate. The precipitate was allowed to stand for about 2 hours, filtered under suction through a weighed porous porcelain crucible, washed with warm water till free of potassium tellurite, dried to constant weight and weighed as $CoTeO_3 \cdot H_2O$. The results are recorded in Table 1.

Table 1. *Determination of Cobalt as Tellurite*

Strength of $CoCl_2$ solution	Weight of Co taken	$CoTeO_3 \cdot H_2O$		Error
		Calculated	Found	
Molar	g	g	g	mg
0.10000	0.1179	0.5051	0.5048	−0.30
0.05000	0.0589	0.2525_5	0.2526	+0.05
0.02500	0.0295	0.1263	0.1266	+0.30
0.01250	0.0142	0.0632	0.0634	+0.20
0.01000	0.0118	0.0505_1	0.0504	−0.11
0.00500	0.0059	0.0252_5	0.0252	−0.05
0.00250	0.00295	0.0126_3	0.0128	+0.17
0.00125	0.0014	0.0063_2	0.0061	−0.22
0.00100	0.0012	0.0050_5	0.0050	−0.05

Drying of the cobalt tellurite precipitate at 100°C for up to 12 hours gave very high and inconsistent values as compared to those expected from $CoTeO_3 \cdot H_2O$. To determine, therefore, the optimum conditions for drying the precipitate, a series of experiments was performed by varying the temperature and duration of

drying. It was found that heating at 250° C from 4—6 hours in an electric air oven gave reproducible results in good agreement with the composition $CoTeO_3 \cdot H_2O$. The data are returned in Table 2.

Table 2. *Effect of Temperature of Drying*

Temperature of drying °C	Time of drying hrs.	Weight of Co taken g	$CoTeO_3 \cdot H_2O$	
			Calculated g	Found g
100	6	0.1179	0.5051	0.5300
100	12	0.1179	0.5051	0.5268
120	6	0.1179	0.5051	0.5230
150	6	0.1179	0.5051	0.5196
200	6	0.1179	0.5051	0.5126
200	12	0.1179	0.5051	0.5110
250	4	0.1179	0.5051	0.5046
250	6	0.1179	0.5051	0.5042

The filtrate from the cobalt precipitation was titrated for unreacted tellurite by addition of a measured excess of standard $K_2Cr_2O_7$ solution, followed by a known excess of standard ferrous ammonium sulphate solution and the excess of ferrous solution was back titrated with standard dichromate solution, using ferroin as the indicator. The results were utilized for confirmation of the values obtained by direct weighing (Table 3).

Table 3. *Determination of Cobalt Tellurite through Back Titration of Excess Tellurite Added*

Weight of Co taken g	Weight of Te added (as K_2TeO_3) g	0.10 N $K_2Cr_2O_7$ reqd. for excess Te ml	Excess of Te left unused g	Weight of Te used up for $CoTeO_3$ g	$CoTeO_3 \cdot H_2O$		Difference (a—b) mg
					Calcd. from Co taken (a) g	Calcd. from Te used up (b) g	
0.1179	0.3804	19.65	0.1254	0.2550	0.5051	0.5046	−0.50
0.0589	0.3170	29.65	0.1893	0.1277	0.2525_5	0.2527	+0.15
0.0295	0.3170	39.70	0.2534	0.0636	0.1263	0.1260	−0.30
0.0142	0.3170	44.70	0.2851	0.0319	0.0632	0.0632	—
0.0118	0.3170	45.65	0.2913	0.0257	0.0505_1	0.0508	+0.29
0.0059	0.1268	17.85	0.1140	0.0128	0.0252_5	0.0254	+0.15
0.00295	0.1268	18.90	0.1204	0.0064	0.0126_3	0.0127	+0.07
0.0014	0.1268	19.40	0.1237	0.0031	0.0063_2	0.0062	+0.12
0.0012	0.1268	19.50	0.1242	0.0026	0.0050_5	0.0050	−0.05

Effect of Tellurite Concentration. To determine the effect of addition of excess tellurite on the composition of the precipitate, increasing amounts of potassium tellurite were added to aliquots of cobalt solution and the amount of cobalt tellurite determined. These results showed that even large excess of tellurite does not affect the quantitative nature of this precipitation reaction. These results are shown in Table 4.

Composition of Cobalt Tellurite. It was considered desirable to ascertain the composition of the tellurite obtained. Different amounts of the salt dried at 250°C were taken in silica crucibles and ignited at 350° — 360°C in an electric oven to constant weight for the determination of the weight

Table 4. *Effect of Concentration of Tellurium Added*

Weight of Co taken	Weight of Te reqd. for $CoTeO_3 \cdot H_2O$	Weight of Te added as K_2TeO_3	$CoTeO_3 \cdot H_2O$	
			Calculated	Found
g	g	g	g	g
0.1179	0.2552	0.1242	0.5051	0.2457
0.1179	0.2552	0.1863	0.5051	0.3689
0.1179	0.2552	0.2484	0.5051	0.4916
0.1179	0.2552	0.3905	0.5051	0.5048
0.1179	0.2552	0.3726	0.5051	0.5050
0.1179	0.2552	0.4337	0.5051	0.5046
0.1179	0.2552	0.4968	0.5051	0.5049
0.1179	0.2552	0.7552	0.5051	0.5052

of water of crystallization. The anhydrous salt was dissolved in concentrated hydrochloric acid and tellurium determined by the sulphurous acid-hydrazine procedure. The filtrate from tellurium precipitation was treated with α-nitroso-β-naphthol for precipitating cobalt, which was finally weighed as $CoSO_4$. The results obtained have been utilized to determine the molar ratios between cobalt, tellurium and water and are returned in Table 5.

Table 5. *Composition of Cobalt Tellurite*

Cobalt tellurite taken	Weight of Co (found as $CoSO_4$)	Gram Moles Co	Weight of tellurium (detd. as Te)	Gram Moles Te	Weight of H_2O (drying at 250°C)	Gram Moles H_2O	Molar ratio Co:Te:H_2O
g	g	(A)	g	(B)	g	(C)	A:B:C
0.5625	0.1312	0.002226	0.2843	0.002229	0.0400	0.002220	1:1.0013:0.9973
0.3250	0.0756	0.001283	0.1642	0.001287	0.0231	0.001282	1:1.0031:0.9992
0.2155	0.0501	0.0008500	0.1087	0.0008520	0.0154	0.0008545	1:1.0023:1.0053
0.1724	0.0403	0.0006838	0.0870	0.0006820	0.0122	0.0006770	1:0.9976:0.9900
0.0862	0.0204	0.0003461	0.0438	0.0003432	0.0063	0.0003496	1:0.9916:1.0101

The method for determination of cobalt described above gives fairly accurate results and the values obtained by direct determination as well as those by back titration procedure are comparable within limits of experimental error with those expected from theoretical calculations (cf. Tables 1 and 3). The simplicity and accuracy of the procedure afford a convenient means of estimation of cobalt directly by an alkali tellurite.

Summary

Cobalt has been determined gravimetrically by precipitation as cobalt tellurite and by titration of the excess tellurite added. Effect of temperature of drying and addition of excess of tellurite was studied. Composition of the cobalt tellurite has also been determined.

Sincere thanks of the authors are due to Prof. S. S. Joshi, D. Sc. (London), Head of the Chemistry Department for keen interest and facilities. The award of a scholarship to one of us (V. D. A.) by the Ministry of Scientific Research and Cultural Affairs is gratefully acknowledged.

References

[1] Lenher, V., and A. W. Homberger: J. Amer. chem. Soc. **30**, 387 (1908); cf. Z. analyt. Chem. **50**, 516 (1911). — [2] Lenher, V., and E. Wolensky: J. Amer. chem. Soc. **35**, 718 (1913). — [3] Mellor, J. W.: A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry, Longman Green and Co. Inc., New York, Vol. VI, p. 77, 1931. — [4] Montignie, E.: Bull. Soc. chim., France **7**, 681 (1940). — [5] Vogel, A. I.: A Text Book of Quantitative Inorganic Analysis, Longman Green and Co. Inc., New York, 2nd edit. 1953, p. 461.

Dr. V. D. Anand, Chemistry Department, Banaras Hindu University, Banaras-5, India

---

Institut für Hygiene, Laboratorium für Toxikologie, Timişoara, Rumänien

Neue Methode zur photometrischen Arsenbestimmung

Von

Gh. Ciuhandu und M. Rocsin

Mit 3 Textabbildungen

(Eingegangen am 29. Juni 1959)

Wie H. Reckleben, G. Lockemann u. A. Eckardt[7] bereits vor 50 Jahren gezeigt haben, werden verdünnte Silbernitratlösungen durch Arsenwasserstoff unter Abscheidung von metallischem Silber reduziert. Die Reaktion wurde hinsichtlich ihrer Verwertbarkeit für die colorimetrische Arsenbestimmung von mehreren Autoren untersucht. So verfolgten L. Moreau u. E. Vinet[6] den aus reduziertem Metall bestehenden Ring, welcher beim Einleiten des Gases in Silbernitratlösung entsteht. Später ließen F. Martin u. J. Pien[5] das Gas durch ein mit wäßriger Silbernitratlösung getränktes Filterpapier strömen und verglichen den entstandenen Silberfleck mit einer an Hand bekannter Arsenmengen verfertigten Skala. Nach Schluty[8] kann der Arsenwasserstoff auch durch eine Lösung von Silbernitrat und Glycerin geleitet werden, wonach die entstandene Braunfärbung mit einem Farbstandard colorimetrisch verglichen wird. Da aber einerseits die Reduktion der Silbersalzlösungen

durch Arsenwasserstoff nicht unter Bedingungen einer streng konstanten Äquivalenz verläuft und andererseits auch der Wasserstoff auf das Silbernitrat einwirkt, können mit dieser Methode genaue und wiederholbare Resultate nur unter bestimmten Arbeitsbedingungen erzielt werden, in welchen die Fehler sich ausgleichen.

In einigen vorangegangenen Arbeiten haben wir gezeigt, daß die alkalische Lösung der Silberverbindung der p-Sulfamidbenzoesäure (SSB) gegenüber verschiedenen Reduktionsmitteln äußerst empfindlich ist. Sie wird unter anderem von Kohlenmonoxyd reduziert, wobei ein stark braun gefärbtes Silbersol entsteht, das die Erkennung und Bestimmung des Gases bis zur Konzentration von 0,001% hinunter ermöglicht[1]. Die Empfindlichkeit des Reagenses gegenüber Wasserstoff ist etwa 700mal geringer als gegenüber CO, was die Kohlenmonoxydbestimmung in der Luft auch in Gegenwart großen Wasserstoffüberschusses ermöglicht, vorausgesetzt, daß der Wasserstoffgehalt durch eine besondere Bestimmung ermittelt wird[3]. Die reduzierende Wirkung des Wasserstoffs kann durch Eiskühlung des Reagenses aufgehoben werden. Da Kohlenmonoxyd seine Reduktionswirkung beibehält, können sehr kleine Gehalte an CO im Wasserstoff auf diese Art qualitativ[2] und auch quantitativ[4] festgestellt werden.

Die Reduktion von SSB kann durch Entladung der Ag^+-Kationen formuliert werden. Diese sind in kleiner Konzentration, neben einem großen OH^--Ionenüberschuß, ständig in der Lösung enthalten, gemäß dem folgenden Gleichgewicht:

$$AgHN \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot COO^- + H_2O \rightleftharpoons Ag^+ + HO^- + H_2N \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot COO^-.$$

Infolge Hydrolyse des SSB-Komplexes bleibt die Ag^+-Konzentration während der ganzen Reduktionszeit konstant, was als günstige Bedingung für die Reproduzierbarkeit der Resultate zu bewerten ist. Die geringe Empfindlichkeit der SSB-Lösungen Wasserstoff gegenüber und die Unbeständigkeit von AsH_3 in alkalischem Medium stellen ihrerseits eine günstige Vorbedingung für eine spezifische und vollständige Reaktion zwischen Reagens und Gas dar. Diese Betrachtungen haben uns veranlaßt, das Verhalten von SSB-Lösungen gegenüber dem Arsenwasserstoff zu untersuchen, der bei Reduktion arsenhaltiger Lösungen durch Wasserstoff im status nascendi entsteht.

Arbeitsvorschrift

Die Gasentwicklung wird in dickwandigen Zentrifugierröhrchen von 10 ml Inhalt vorgenommen (innere Weite 12 mm, Länge 95 mm), aus denen das entbundene Gas durch ein zweimal rechtwinklig gebogenes Rohr (⌀ 2,8 mm) und eine angeschlossene, nicht zu feine Capillare unmittelbar in die SSB-Lösung eintritt, welche sich in einem engen Probierröhrchen (⌀ 9 mm, Höhe 100 mm) befindet. Stützt man die Capillarenspitze mit leichtem Druck auf den Boden des Probierröhrchens, so

wird der Gasstrom in ein Bündel feiner Blasen zerlegt. In einer Unterbrechung des Ableitungsrohres befindet sich ein mit einem Tropfen 5%iger Bleiacetatlösung angefeuchteter Filtrierpapierpfropfen.

In das Zentrifugierröhrchen werden 5 ml der zu untersuchenden Lösung gegeben, die 1—158 μg As enthalten sollen. Dazu kommen 1 ml 50 Vol-%ige Schwefelsäure sowie 1—2 Stückchen granuliertes Zink, wonach sofort der Stöpsel mit dem Gasentbindungsrohr aufgesetzt wird. Das vorgelegte Probierröhrchen enthält 5 ml SSB-Lösung, bestehend aus 1 Vol 0,1 m Lösung von p-sulfamidbenzoesaurem Natrium, 1 Vol 0,1 m Silbernitratlösung und 0,5 Vol 1 m Natriumhydroxydlösung[4]. Nach 1stündigem Hindurchleiten bei Laboratoriumstemperatur (20° C) wird die Lichtabsorption des entstandenen Sols sofort mit dem Pulfrich-Photometer gemessen.

Wir haben zwei Zinksorten verwendet, eine äußerst reine Sorte [U.C.B. p. a. mit Fe unter 0,001%, Pb unter 0,002%, As unter 0,00001%], die zur Aktivierung in einer 0,05%igen $CuSO_4$-Lösung 1 min lang verkupfert werden mußte, und eine weniger reine, aber sehr reaktionsfähige Sorte, die unmittelbar verwendet werden konnte. Eine Menge von 0,5—0,6 g Zink erwies sich im allgemeinen als ausreichend um einen Gasstrom von 60—90 min Dauer zu erzielen.

Ergebnisse

Das Arsenwasserstoff reduziert sofort die SSB-Lösung, wobei ein von gelb bis dunkelbraun gefärbtes Sol entsteht, dessen Lichtabsorption von Violett gegen Rot rasch abnimmt. In Abb. 1 ist die Lichtabsorptionskurve eines bei der Konzentration von 20 μg As entstandenen Sols wiedergegeben. Die Farbe des bei verhältnismäßig kurzer Durchflußdauer (60 min) entstandenen Sols wird mit der Zeit kräftiger; deshalb wird die photometrische Bestimmung sofort nach Abbruch des Gaseinleitens durchgeführt.

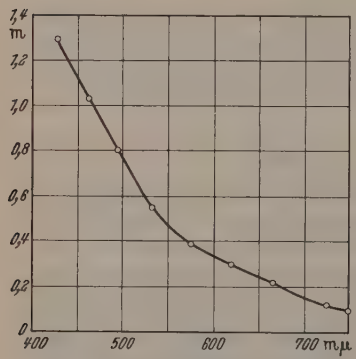


Abb. 1. Lichtabsorptionskurve eines Sols bei 20 μg As

Die SSB-Lösung wird auch durch Wasserstoff reduziert, jedoch sehr langsam. Der in Abwesenheit von Arsen durchgeführte Blindversuch zeigt einen sehr schwachen Gelbstich der Lösung. Die durch die gemeinsame reduzierende Wirkung des Wasserstoffs sowie anderer Verunreinigungen der Reagentien entstandene Färbung ist entschieden schwächer als diejenige, die sich bei Anwesenheit von 1 μg As ergibt. Der Unterschied ist gut wahrnehmbar, wenn man die Probierröhrchen gegen einen weißen Grund von oben betrachtet. Leitet man 60 min lang ein, so ermöglicht das Reagens bei dieser Arbeitsweise den Nachweis von 1 μg As in 5 ml der zu untersuchenden Lösung.

Die reduzierende Wirkung des Wasserstoffs läßt sich beseitigen, indem man dem Reagens eine Spur eines Quecksilber(II)-salzes hinzufügt,

jedoch wird unter solchen Bedingungen auch ein gut Teil der Empfindlichkeit Arsen gegenüber eingebüßt. Die Änderung der Lichtabsorption als Funktion der vorgelegten Arsenmengen, gemessen an einer Reagenslösung, die aus einer aus 95% 0,1 m $AgNO_3$-Lösung + 5% 0,05 m $Hg(NO_3)_2$-Lösung bestehenden Mischung bereitet wurde, wird durch die Kurve *a* der Abb. 2 dargestellt. Außer der Verminderung der Empfindlichkeit ist auch eine nicht lineare, vor allem im Anfangsteil der Kurve betonte Variation erkennbar.

Die Wirksamkeit der AsH_3-Absorption durch die SSB-Lösung wurde geprüft, indem man das Gas durch zwei hintereinander geschaltete Probierröhrchen leitete, die je 5 ml Reagens enthielten. Die bei einer Konzentration von 50 μg As und einer Durchleitungsdauer von 60 min erzielten Resultate wurden durch Abzug des dem Wasserstoff entsprechenden, in einem Blindversuch ermittelten Lichtabsorptionswertes berichtigt (Tab. 1). Angenommen, daß zwischen der in Reaktion getretenen Menge AsH_3 und der Extinktion Proportionalität besteht, ergibt sich, daß die Reaktion im ersten Probiergläschen zu etwa 98%, also praktisch vollständig abläuft.

Tabelle 1

Blindversuch	m_{S42}				Umgesetzter Anteil AsH_3 %	
	Lösung 1		Lösung 2			
	gemessen	korrigiert	gemessen	korrigiert	Lösung 1	Lösung 2
0,090	3,40	3,31	0,167	0,077	98	2

Die optimale Durchflußzeit wurde an Hand einer Serie von Proben bestimmt, wobei das Reagens im Laufe ein und desselben Versuches mehrmals nacheinander gewechselt und mit dem Blindversuch verglichen wurde. Die mit 5 bzw. 50 μg As, in Zeitabständen von je 30 min erhaltenen Ergebnisse sind in Tab. 2 zusammengefaßt. Die Zunahme der Farbintensität des Reagenses bei Verlängerung der Durchflußdauer über 1 Std hinaus ist unwesentlich.

Tabelle 2

Zeitabschnitte Minuten	m_{S42}				
	Blindversuch	5 μg As		50 μg As	
		gemessen	korrigiert	gemessen	korrigiert
0—30	0,056	0,256	0,200	2,48	2,424
30—60	0,061	0,119	0,058	0,337	0,276
60—90	0,071	0,081	0,010	0,125	0,054

Die photometrischen Lichtabsorptionsbestimmungen ermöglichen eine nähere Untersuchung der Beziehungen, welche zwischen der Arsenwasserstoffbildung und der Reinheit des Zinks bestehen. Die bei verschiedenen

Arsenkonzentrationen mit einer Zinksorte geringerer Reinheit durchgeführten Versuche zeigen eine kleinere Empfindlichkeit. Die Änderung der Lichtabsorption als Funktion der der Reduktion unterworfenen Arsenmengen ist durch Kurve *b* der Abb. 2 wiedergegeben. Obzwar das Metall gute und gleichbleibende Wasserstoffentwicklung bewirkt, ist dennoch die Ausbeute an Arsenwasserstoff — nach Steilheit der Kurve bewertet — bei Mengen von unterhalb 5 μg As sehr klein. Oberhalb dieser

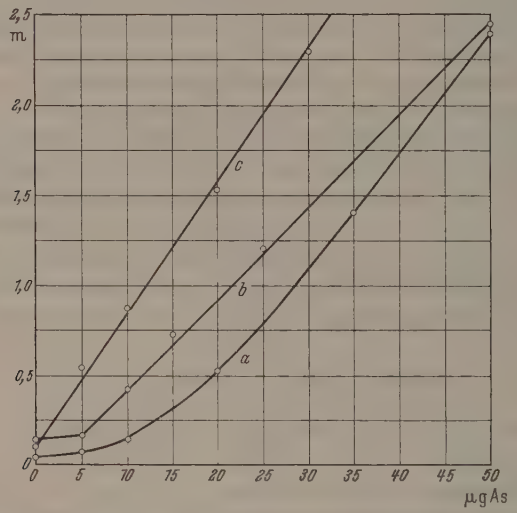


Abb. 2. Änderung der Lichtabsorption in Abhängigkeit von der Arsenmenge (Erläuterung siehe im Text)

Konzentration verbessert sich die Ausbeute merklich und bleibt konstant, wie aus der linearen Zunahme des Moduls ersichtlich ist. Die Existenz einer Empfindlichkeitsschwelle bei 5 μg As ist durch die Verunreinigungen des Zinkes bedingt, welche die Empfindlichkeit im ganzen Verlauf der Kurve hindurch beeinflussen.

Bei Verwendung reinen verkupferten Zinks ist die AsH_3-Ausbeute wesentlich besser, wie man aus dem steileren Anstieg von Kurve *c* erkennt (Abb. 2). Das verkupferte Zink reagiert bei Abwesenheit von As langsam; oberhalb 1—2 μg bewirkt die Anwesenheit von Arsen eine deutliche Beschleunigung der Wasserstoffentwicklung. Bei Erhöhung der Zinkmenge von 0,4 auf 1 g wird bei einer Konzentration von 20 μg As eine bis zu 20% betragende Zunahme der Extinktion gemessen, ohne daß eine Parallelität mit der Zinkmenge zu bemerken ist. Die Ausbeute ist auch von der Oberflächenverkupferung abhängig, da ein zu starker Überzug eine Abnahme der Ausbeute bewirkt.

Um diese Differenzen soweit als möglich auszuschalten, ist die Eichkurve mit auf oben erwähnte Weise verkupferten Zinkgranalien annähernd gleicher Größe aufgenommen worden. Die zwischen 1—158 μg As bei einer Durchflußdauer von 60 min erhaltenen Werte sind durch die Kurve in Abb. 3 dargestellt. Die im Violett (Filter S 42, $\sim$ 420 mμ) gemessene Lichtabsorption verläuft bis zu 100 μg As praktisch linear, wonach eine deutliche Krümmung zum Vorschein kommt.

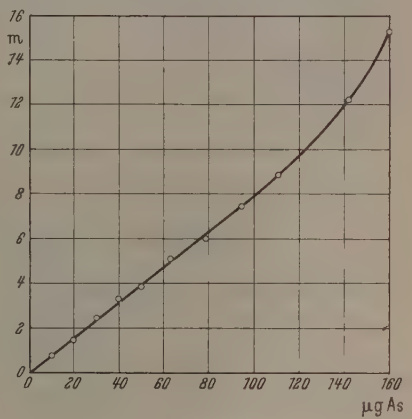


Abb. 3. Eichkurve

Trotz seiner noch bestehenden Mängel ist das objektive photometrische Verfahren den üblichen visuellen Methoden vorzuziehen, bei welchen entweder die Intensität des durch thermische Zersetzung von AsH_3 entstandenen Arsenspiegels oder die Intensität der farbigen Flecken geschätzt wird, welche auf mit Silbernitrat oder Quecksilber(II)-salz getränktem Papier entstehen. Das photometrische Verfahren beseitigt zugleich die Schwierigkeiten, die mit der Vorbereitung und Konservierung einer an Hand bekannter Arsenmengen hergestellten Vergleichsskala verbunden sind. Die Vorteile der photometrischen Methode werden jedoch erst dann optimal verwertbar sein, wenn man die Konstanz der Ausbeuten der Arsenwasserstoffbildung mit der Größenordnung der Genauigkeit photometrischer Messungen wird in Einklang bringen können.

Zusammenfassung

Die alkalische Lösung der Silberverbindung der p-Sulfamidbenzoesäure (SSB) wird durch Arsenwasserstoff unter Bildung eines gelb bis dunkelbraun gefärbten Sols reduziert.

Das Hindurchleiten des durch Reduktion mit Zink und Schwefelsäure gewonnenen Gases durch 5 ml SSB-Lösung ermöglicht die Erkennung von 1 μg As in einer Probe von 5 ml. Die Zersetzung des Arsenwasserstoffs durch die SSB-Lösung erfolgt praktisch quantitativ.

Es wird eine photometrische Arsenbestimmungsmethode entwickelt, welche sich auf die Messung der Lichtabsorption des unter obenerwähnten Bedingungen entstandenen Sols gründet. Die Lichtabsorption steigt praktisch linear mit der Arsenkonzentration bis zu einem Gehalt von 100 μg in 5 ml Lösung.

Literatur

[1] CIUHANDU, GH.: Studii Cercetări ştiinţ. II, **1**—**4**, 133 (1955); Studii Cercetări Chim. III. **3**—**4**, 244 (1955); IV, **3**—**4**, 189 (1956); diese Z. **155**, 321 (1957); **161**, 345 (1958). — [2] CIUHANDU, GH.: Studii Cercetări Chim. VII, 4, (1959) (im Druck). — [3] CIUHANDU, GH., u. GH. KRALL: Revista Chim. **1959** Nr. 9, 531. — [4] CIUHANDU, GH., u. GH. KRALL: Diese Z. **172**, 81 (1960). — [5] MARTIN, F., u. J. PIEN: Bull. Soc. chim. France (4) **47**, 646 (1930); vgl. diese Z. **88**, 286 (1932). — [6] MOREAU, L., u. E. VINET: C. R. Acad. Sci. **158**, 869 (1927). — [7] RECKLEBEN, H., G. LOCKEMANN u. A. ECKARDT: diese Z. **46**, 761 (1907). — [8] SCHLUTY: Chim. Ind. **31**, Sond.-Nr. 4, 244 (1934); zit. n. FRESENIUS, W., u. G. JANDER: Handbuch der analytischen Chemie, III, Bd. V aγ, S. 217, Springer: Berlin, Göttingen, Heidelberg 1951.

Dr. GH. CIUHANDU, str. Michelangelo 1, Timişoara, Rumänien

Institutul de Fizică Atomica, Bucureşti (Rumania)

Radiometric Titration of Zinc and Copper with EDTA

By

I. GĂLĂTEANU, I. MAXIM and T. BRAUN

With 3 Figures in the Text

(Received July 2, 1959)

In a preliminary note[2] a new titration procedure has been described which uses radioactive indicators for detecting the equivalence point in complexometry. This procedure has been subsequently applied to the determination of calcium, magnesium and strontium[3].

The principle of the new procedure is briefly as follows: the cation M^{2+} is titrated with the complexing anion A^{2-}, the solution containing a precipitate M_1B whose labelled cation M_1^{2+} can react with the complexing agent A^{2-}. If the anion A^{2-} can displace the cation M_1^{2+} from the precipitate M_1B, provided that $pK_{MA} < pK_{M_1A}$, addition of complexing anion A^{2-} will result in complexation of M^{2+} till its disappearence from the solution, and only afterwards will the reaction with M_1^{2+} take place (through dissolution of the precipitate); thus M_1 plays the part of a non-isotopic indicator in heterogenous phase. All initial radioactivity will be due to the cosmic background and to the presence of M_1^{2+} cations in solution originating from dissociation of the precipitate M_1B. During titration the radioactivity will remain constant, than will rise because dissolution of the precipitate begins after the equation:

$$M_1B + A^{2-} = [M_1A] + B^{2-}. \qquad (1)$$

In the mentioned works, all titrations have been effected with EDTA using ^{110}Ag precipitated as $AgIO_3$ as non-isotopic indicator in heterogenous phase. In this system, the p_H range available for titration is

limited on one hand by the instability of silver complexonate which decomposes at small p_H values after the following equation:

$$[HAgY]^{2-} + H^+ = [H_2Y]^{2-} + Ag^+ \qquad (2)$$

and on the other hand by the conversion of silver iodate to hydroxide and then to oxyde at high p_H-values. The best p_H range for titration with this indicator has been found after Fig. 1 to lie between p_H 9 and 11.5.

Now most of the metals cannot be titrated at such a high p_H value, because of hydroxide precipitation. Metal complexation with anions which give less stable complexes than the corresponding complexonates, in order to avoid hydroxide formation, was of little help since in most radio complexometric titrations these anions disturb the indicator function. For succeeding nevertheless to titrate these elements which precipitate as hydroxides at elevated p_H values, one has to use one of the following two devices:

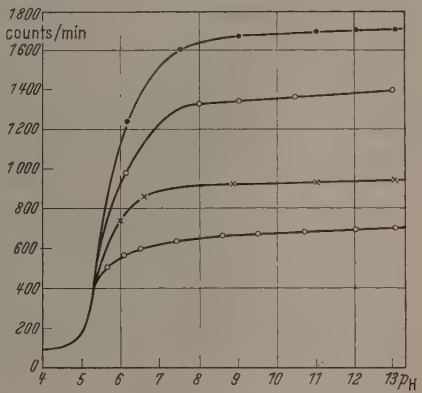


Fig. 1. Indicator curve

1. In the sample containing the indicator ($AgIO_3$) of known activity, the cation to be analysed is added at a low p_H value (2—3) followed by a slight excess of EDTA. Then the p_H value is slowly and gradually brought to 10 and the titration is continued drawing the curve of the indicator (indicator dissolution). In this way has copper been titrated in a previous note[2].

2. The indicator curve is drawn, that is $AgIO_3$ is titrated with EDTA at p_H 10. Curve AB (Fig. 2) is thus obtained, corresponding to reaction (3), a particular case of reaction (1):

$$[H_2Y]^{2-} + AgIO_3 = [HAgY]^{2-} + IO_3^- + H^+. \qquad (3)$$

Next, the p_H value is lowered to 2 by acidification with HNO_3. The radioactivity of the solution decreases from B to C, because silver iodate reprecipitates by reversion of the preceding equation (4):

$$[HAgY]^{2-} + IO_3^- + H^+ = [H_2Y]^{2-} + AgIO_3. \qquad (4)$$

Then the sample containing the cation to be analysed is added and the p_H value is slowly raised to 10 under countinous agitation of the solution. Two reactions are taking place: (i) the cation reacts quantitatively with EDTA after the equation:

$$[H_2Y]^{2-} + M^{2+} = [MY]^{2-} + 2H^+ \qquad (5)$$

then (ii) the excess of EDTA over the equivalent amount of cation M^{2+} will redissolve $AgIO_3$ (reaction 3).

The radioactivity of the solution will no longer rise to *B* but only to *D* since a part of the complexone represented by the segment ED, resp. FG (Fig. 2) has been consumed for complexing M^{2+}.

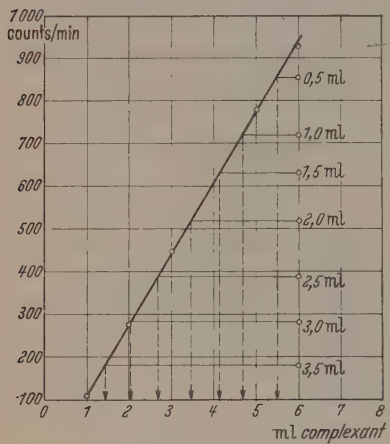


Fig. 2. Titration of copper

The advantage of the last procedure (ii) relies in the fact that in the same flask several analyses may be made, until the activity diminishes near the background. After the indicator curve has been drawn, the analysis of a sample needs one determination of the solution radioactivity. Therefore after preparation of an indicator of a certain concentration and activity, several analyses may be run until the indicator is exhausted, with one and the same indicator curve. For each analysis acertain number of mililiters of EDTA is added, the activity is determined (obtaining point *B* in Fig. 2), and then the sample with the cation to be analysed is added, respecting the mentioned p_H conditions (obtaining point *D*). From the slope α of the indicator curve, the amount of EDTA may be computed with the aid of the formula:

$$\text{ml } [H_2Y]^{2-} = \frac{\overline{BD}}{\text{tg}\,\alpha}. \qquad (6)$$

Experimental Part

Apparatus. Titrations were effected in 100 ml *Berzelius* beakers and the activity determination after each addition of titrating agent was carried out in the usual apparatus, the solution being sucked through a porous plate filter[1,5]. For titration, microburettes of 1 and 2 ml have been used. The counters were of type MS-7, STS-5, and AS-1 (Soviet-Union), the preamplifier BGS and the electronic counter was of type B_2. A magnetic stirrer Fraza (ČSR) was used in all cases.

Reagents. 1. EDTA-disodium salt (Complexone III, Chelaton 3 Chemapol) p.a. 0,01 m solution prepared by accurate weighing after drying at 80°C.

2. Potassium iodate BDH, saturated solution.

3. Silver nitrate ICECHIM (RPR), solution ca. 0.1 M, labelled with ^{110}Ag. The activity of this solution was so chosen that 1 ml 0.01 M EDTA solution added at p_H 10 to a labelled silver iodate precipitate caused an activity increase of ca. 200 counts per minute in the given conditions of geometry and sensibility.

4. Copper sulfate ANALAR p.a., 0.01 M solution; the factor of this solution was electrogravimetrically determined.

5. Zinc nitrate BDH p.a., 0.01 M solution; the factor was established both electrogravimetrically and gravimetrically with oxine.
6. Electrolytical iron, powder p.a.

Experimental Results

It was necessary to verify first that the variation of p_H values from 10 to 2 and then again to 10 did not affect the activity of the solution in other words that it is possible to come back to point *B* in Fig. 2. This series of experiments has been carried out in a 100 ml beaker in which 2 ml of 0,1 M $AgNO_3$ solution and 3 ml of saturated KIO_3 solution have been pipetted. Then 10% NaOH was added to a p_H of ca. 10, and the volume brought to 50 ml with distilled water. The suspension was titrated with 0.01 M EDTA solution added in 1 ml portions, until the activity of the solution sucked in the counter reached ca. 2100 c.p.m. Then nitric acid was added to p_H 2 and the solution was powerfully stirred. After the activity determination 10% NaOH was again dropped

Table 1

p_H	10	2	10	2	10	2	10	2
c.p.m.v.	2130	165	2105	161	2148	160	2125	167

to p_H 10 and the activity was once more determined. The results of this verification are given in Table 1. It may be seen that the p_H variation 10-2-10 does not affect the solution activity, hence the precision of the analysis.

Copper Titration in Pure Solution

Since in the titration range of the indicator (p_H 9.5—11.5) and the absence of auxiliary complexing agents copper precipitates as hydroxide, its titration with EDTA is possible only using one of the devices mentioned before. In the present work the second one has been adopted. After

Table 2

No.	Copper taken mg	Copper found mg	Error Cu mg	Error %	No.	Copper taken mg	Copper found mg	Error Cu mg	Error %
1	0.274	0.276	0.002	+ 0.7	7	1.163	1.214	0.051	+ 4.3
2	0.382	0.331	0.051	— 3.2	8	1.368	1.436	0.068	+ 4.9
3	0.547	0.553	0.006	+ 1.1	9	1.573	1.576	0.003	+ 0.2
4	0.684	0.718	0.034	+ 4.9	10	1.915	1.932	0.017	+ 0.8
5	0.889	0.858	0.031	— 3.4	11	2.257	2.257	0.000	0.0
6	1.026	1.023	0.003	+ 0.3	12	2.599	2.543	0.056	— 2.1

determining the indicator curve (Fig. 1) and obtaining point *B*, the p_H value is reduced to 2—3 by addition of nitric acid. The sample to be analysed is added and the mixture is stirred for two minutes.

Reactions (3), (4) and (2) take place consecutively and the activity of the solution reaches its final value corresponding to point *D* (Fig. 2). The amount of EDTA (in ml) consumed for complexing the copper is represented by the segment *DE* resp. *GF* (Fig. 2). The experimental results and titration curves are presented in Table 2 and Fig. 3.

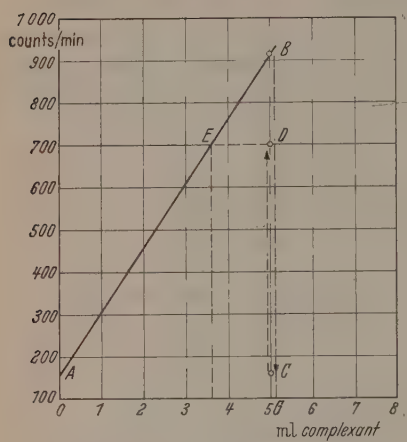


Fig. 3. Titration of 0.5—3.5 ml of 0.01 M $CuSO_4$ solution

Table 3

No.	Zinc taken mg	Zinc found mg	Error Zn mg	Error %
1	1.0140	1.0239	0.0099	+ 0.97
2	2.0280	2.1045	0.0765	+ 3.70
3	1.6900	1.7064	0.0164	+ 0.90
4	3.0420	3.1852	0.1432	+ 4.70
5	1.0140	1.0124	0.0016	− 0.15
6	1.6900	1.7060	0.0016	+ 0.94
7	0.6760	0.6825	0.0065	+ 0.89
8	0.5070	0.5119	0.0049	+ 0.96
9	3.3800	3.5265	0.1465	+ 4.30
10	1.1830	1.2229	0.0399	+ 3.30

Zinc Titration in Pure Solution

The radiometric titration of zinc with EDTA using $AgIO_3$ as nonisotopic indicator in heterogenous phase is carried out in the same conditions as in the case of copper. The experimental procedure is similar to those of copper and therefore is not included. The results are presented in Table 3.

Table 4

No.	Copper taken mg	Copper found mg	Cu:Zn	Error Cu mg	Error %
1	0.3420	0.3316	4:1	0.0104	− 2.9
2	0.6840	0.6632	4:1	0.0208	− 2.9
3	1.3680	1.2988	4:1	0.0692	− 4.8
4	3.4200	3.3162	2:1	0.1038	− 3.0
5	4.1040	3.9794	2:1	0.1241	− 3.0
6	4.7880	4.6426	4:1	0.1462	− 3.06
7	1.7100	1.6580	4:1	0.0519	− 3.03
8	2.0520	2.0173	4:1	0.0347	− 0.95
9	4.4460	4.3110	2:1	0.1350	− 3.04
10	1.0260	0.9948	2:1	0.0312	− 3.06

Titration of Mixtures of Copper and Zinc

Since copper cannot be titrated in the presence of zinc and vice-versa they must be separated. In the present work the procedure described by BUDEVSKIJ[4] of copper separation through cementation with iron powder has been adopted. The procedure gives satisfactory results only if the p_H is strictly maintained, because at low p_H values some of the copper cement

dissolves, while at high p_H values the cement includes some of the iron powder. For determining zinc and copper in a mixture, first the sum of these elements is titrated. From a new sample the copper is titrated after cementation and the zinc content is determined by difference. The results for different ratios Cu:Zn are presented in Table 4.

Table 5

No.	Cu found %	Cu (ICEM) %	Material
1	49.0	50.97	Brass Am-52
2	50.2	50.97	Brass Am-52
3	93.8	95.22	Silicium bronze
4	93.9	95.22	Silicium bronze
5	92.5	95.22	Silicium bronze

Titration of Copper in Brass and Bronze

In order to test if the described procedure may be applied in practice, the determination of copper in bronze and brass has been attempted, with samples of the following composition (given by the Institute of Metallurgical Research ICEM Bucharest):

A. Bronze: Si 3.62%; Mn 0.58%; Fe 0.58%; rest copper.

B. Brass: (Am-52): Cu 50.97%; Mn 5.30%; Fe 0.54%; Al 1.85%; Pb 1.90%; rest zinc.

The separation of copper was effected through cementation with iron powder[4], the cement being dissolved in dil. nitric acid. From the resulting solution several samples have been taken and titrated as above. The results are shown in Table 5.

References

[1] Alimarin, I. P., and I. M. Gibalo: Zavodskaja Laborat. **22**, 635 (1956); cf. Z. analyt. Chem. **155**, 460 (1957). — [2] Braun, T., I. Maxim u. I. Galateanu: Nature (London) **182**, 936 (1958); cf. Z. analyt. Chem. **169**, 38 (1959). — [3] Braun, T., I. Maxim u. I. Galateanu: Ž. anal. Chim. XIV (5) 542, (1959). — [4] Budevskij, O. B.: Zavodskaja Laborat. **24**, 535 (1958); cf. Z. analyt. Chem. **167**, 279 (1959). — [5] Langer, A.: Analyt. Chemistry **22**, 1288 (1950); cf. Z. analyt. Chem. **135**, 278 (1952).

I. Maxim, Institutul de Fizică Atomica, Bucureşti-Măgurele, 35 (Rumania)

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

II. Analyse anorganischer Stoffe

Xenon. E. K. Gerling und Ju. A. Šukoljukov[1] bestimmen 10^{-5}—10^{-6} ml Xenon massenspektrometrisch mit einem mittleren Fehler von $\pm 8\%$. Zur Eichung des Massenspektrometers MS-2M werden 4 Paare von Vergleichsmischungen von Argon und Xenon in einer Hochvakuumapparatur hergestellt: mit 0,94 und 0,095% Xe, 0,29 und 0,13% Xe, 0,94 und 0,26% Xe sowie 1,18 und 0,18% Xe. Die restlichen Luftspuren in beiden Gasen werden mit metallischem Ca bei 300 bis 650° C entfernt. Bei der Analyse von Mineralien wird das Xe an 0,04 g mit Trockeneis-Alkohol auf —78,5° C gekühlter Aktivkohle absorbiert. Es werden zwei

Bestimmungsmethoden angegeben: Die Druckmethode und die Methode der relativen Empfindlichkeit. Das Massenspektrometer wird auf $1 \cdot 10^{-7}$—$2 \cdot 10^{-7}$ mm Hg evakuiert und auf das Isotop ^{132}Xe eingestellt. Bei der Druckmethode wird die Intensität des Kurvenmaximums in Abhängigkeit vom Druck in der Ionenquelle bestimmt und mit Eichkurven verglichen. Bei der Methode der relativen Empfindlichkeit bestimmt man die Empfindlichkeit des Massenspektrometers auf Argon und Xenon S_{Ar} und S_{Xe} und ermittelt daraus die relative Empfindlichkeit $K = S_{Ar}/S_{Xe}$, die gewöhnlich etwa 0,5 beträgt und von der Abstimmung des Spektrometers abhängt. Nach den angegebenen Formeln kann daraus mit Hilfe von Vergleichsmessungen der Xe-Gehalt berechnet werden. Die Methoden wurden an Uraniniten von Černaja Salma ausprobiert, es wurden $0{,}75 \cdot 10^{-6}$ ml Xe/g gegenüber $0{,}77 \cdot 10^{-6}$ ml Xe/g nach volumetrischen Methoden gefunden. Die Empfindlichkeiten der Druckmethode und der Methode der relativen Empfindlichkeit sind praktisch gleich.

[1] Ž. anal. Chim. **14**, 104—107 (1959) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Lab. f. Praecamb. Geologie d. Akad. Wiss. SSSR, Leningrad. H. Nieswand

Die Trennung der Alkalimetalle Lithium, Natrium und Kalium durch Ionenaustausch versuchen G. Venturello, C. Gualandi und I. Mazzei[1] mit Hilfe einer Eluierlösung aus 25 g Phenol, 50 ml Methanol und 25 ml konz. Salzsäure. Die Chloride der Alkalimetalle werden auf eine Säule mit 30 ml Amberlite IR 120 in H-Form gebracht. Am besten gelingt die zuerst erfolgende Eluierung des Lithiums. Wenn nur noch Natrium oder Kalium anwesend ist, werden auch für diese Metalle befriedigende Werte erhalten. Schlecht gelingt die Trennung des Natriums vom Kalium, sowohl allein als auch bei Gegenwart von Lithium. Wenn z. B. 7,11 mg Li gegeben sind, so werden diese durch etwa 310—320 ml Eluierlösung abgelöst, und es werden 6,95 mg (bei der Trennung Li/Na) und 7,106 mg (bei Li/K) gefunden. Entsprechend folgt das Natrium mit etwa 470 ml Eluierlösung (gegeben 23,49 mg, gefunden 22,93 mg) bzw. das Kalium nach einer Pause von etwa 180 ml dann mit 1600 ml (gegeben 23,45 mg, gefunden 23,41 mg). Bei der Trennung Li/Na/K wird nur das Lithium richtig gefunden (7,09 g in 280 ml), während sich die Banden für Natrium und Kalium etwas überschneiden und die Werte daher falsch werden. (Elutionskurven im Original.)

[1] Ann. Chimica **49**, 149—168 (1959). Univ. Bologna (Italien). R. Klement

Zum qualitativen Nachweis von Kalium versetzt T. Gaspar y Arnal[1] die Probelösung, aus der die Elemente der 1. bis 3. analytischen Gruppe entfernt sein müssen, mit so viel Äthanol, daß sie daran etwas mehr als 50%ig ist. Dann wird 1 ml 1—4%ige $Na_4[Fe(CN)_6]$-Lösung und eine möglichst neutrale Calciumchloridlösung hinzugegeben. Bei Gegenwart von Kalium entsteht ein weißer Niederschlag von $K_2Ca[Fe(CN)_6]$. Ein Niederschlag kann sich aber auch durch die Schwerlöslichkeit des Natriumhexacyanoferrats in Alkohol bilden. Zur weiteren Identifizierung wird eine möglichst neutrale Kobaltchloridlösung hinzugefügt. Bei Abwesenheit von Kalium fällt ein grüner Niederschlag von $CaCo[Fe(CN)_6]$ (Aragongrün) aus, bei Anwesenheit von Kalium bleibt jedoch diese Reaktion aus oder verläuft nur in äußerst geringem Maße. — In gleicher Weise kann Molybdäncyanoferrat verwendet werden. Wird eine Lösung von $Na_4[Fe(CN)_6]$ in 50%igem Alkohol mit Calciumchloridlösung, Natriummolybdatlösung und Essigsäure versetzt, so entsteht das rote Molybdäncyanoferrat. Bei Gegenwart von Kalium hingegen entsteht das weiße $K_2Ca[Fe(CN)_6]$, welches nicht weiter reagiert, oder nur so wenig, daß der Niederschlag ganz schwach rosa gefärbt ist. — Die Ionen NH_4^+, Rb^+, Cs^+ und Tl^+ verhalten sich dem Kalium ähnlich.

[1] Chim. analytique **41**, 152—154 (1959). Univ. Valladolid (Spanien). G. Denk

Kupfer. *Die Reaktion zwischen $CuSO_4$ und $K_4Fe(CN)_6$* haben R. S. Saxena und C. S. Bhatnagar[1] durch potentiometrische Titration mit einer Cyanoferrat(III, II)-elektrode verfolgt, indem einmal die $K_4Fe(CN)_6$-Lösung der $CuSO_4$-Lösung zugegeben und andermal umgekehrt verfahren wurde. Außerdem wurden Titrationen mit Zusatz von Äthanol, sowie von NH_4NO_3, $(NH_4)_2SO_4$ und K_2SO_4 durchgeführt. Eine blanke Platinelektrode diente als Indicatorelektrode in Verbindung mit einer gesätt. Kalomelelektrode. Die Konzentration der $K_4Fe(CN)_6$-Lösung war 0,1—0,0067 m bei direkter Titration und 0,05—0,00125 m bei umgekehrter Titration, die der $CuSO_4$-Lösung 0,05—0,0025 m bei direkter und 0,25 bis 0,00625 m bei umgekehrter Titration. In dem einem maximalen dE/dC entsprechenden Endpunkt der Titration hat der Niederschlag die Zusammensetzung $K_2Cu_3[Fe(CN)_6]_2$. Die Methode ergibt klare Potentialsprünge im Endpunkt und läßt sich gut zur Kupferbestimmung heranziehen.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **20**, 494—499 (1959). Government College, Kota, Rajasthan (Indien). Lydia Killer

Aus dem Vergleich der UV-Absorptionsspektren von 8-Hydroxychinolin und seinem Kupferchelat deutet K. K. Chatterjee[1] die chemische und räumliche Struktur des Kupfer(II)-oxinates. Das Spektrum des Kupferchelates ähnelt im Kurvenverlauf am meisten dem des 8-Hydroxychinolins in neutralem Äthanol und nicht den Spektren des 8-Hydroxychinolins in sauren oder alkalischen äthanolischen Lösungen. Demnach kann nach Ansicht des Verf. keine Ionenbindung oder einfache kovalente Struktur vorliegen; es soll eine Doppelbindung zwischen Kupfer und dem Sauerstoff in Konjugation mit den Doppelbindungen des Ringsystems vorhanden sein. Aus der hieraus abgeleiteten dsp^2-Bindung wird eine ebene und nicht wie von anderen Autoren[2] aus röntgenographischen Werten angenommene tetraedrische Struktur geschlossen.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **20**, 232—235 (1959). Univ. College Sci., Calcutta (Indien). — [2] Merrit, L. L., R. T. Cady u. B. W. Mundy: Acta crystallogr. (London) **7**, 473 (1954). H. Specker

Das Polarogramm von Kupfer und Zink untersuchten K. Itsuki und F. Suzuki[1] in 1 n Ammoniumchlorid-Ammoniaklösung bei Wechselstrompolarographie mit dem Gerät nach E. Niki[2] und stellten fest, daß der Einfluß der Temperatur zwischen 10 und 30° C auf die Spitzenhöhe kleiner ist als bei Vermessen von Stufenhöhen. Der Abstand der Elektroden kann ohne weiteres zwischen 5 und 20 mm variiert werden. Für die Linearität zwischen Spitzenstrom und Konzentration ist es wichtig, die optimale Amplitude der überlagerten Wechselstromfrequenz zu wählen. Weiterhin finden Verff., daß der Sauerstoffgehalt der Lösung wohl die Spitzenhöhe beeinflußt, für die Reproduzierbarkeit aber belanglos ist und die Linearität nicht beeinflußt, daß aber ein Gelatinegehalt zu sehr erheblichen Änderungen der Spitzenhöhe Anlaß gibt.

[1] Jap. Analyst. **8**, 89—91 (1959) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Osaka Refinery Mitsubishi Metal a. Mining Co., Ltd. (Japan). — [2] Takahashi, T., u. E. Niki: Talanta **1**, 245 (1958); vgl. diese Z. **169**, 35 (1959). K. Cruse

Die Trennung des Berylliums von mehrwertigen Kationen läßt sich nach J. Kennedy und V. J. Wheeler[1] an einem Kationenaustauscher aus polymerem Natriumdiallylphosphat (NaDAP)[2] quantitativ durchführen. Beryllium wird von dem Austauscher gebunden und kann durch 0,5 m Ammoniumfluoridlösung eluiert werden. Auch 1 n Salpetersäure eluiert das Beryllium, aber Lösungen von Sulfosalicylsäure oder von Natrium-ÄDTA entfernen nicht einmal Spuren davon. Bei Gegenwart von Natrium-ÄDTA (2,5%ige Lösung) werden dagegen alkalische

Erden, Eisen(III) und die zweiwertigen Kationen der ersten Reihe der Übergangsmetalle, Aluminium und die Lanthaniden, Cadmium, Quecksilber(II), Wismut und Polonium(IV) nicht gebunden, während wiederum Beryllium quantitativ festgehalten wird, ebenso wie Uranylion. Dieses kann durch Natriumcarbonatlösung eluiert werden, während das Beryllium am Austauscher haften bleibt. Das Verfahren, für das keine Beleganalysen mitgeteilt werden, dürfte für beliebige Mengen Beryllium brauchbar sein und ist denjenigen mit handelsüblichen Harzaustauschern überlegen.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **20**, 412–415 (1959). Atomic Energy Res. Establ., Harwell (England). — [2] Kennedy, J.: Brit. Pat. 777, 248 (1957). — Kennedy, J., E. S. Lane u. B. K. Robinson: J. appl. Chem. **8**, 461 (1958).

R. Klement

Die bei der flammenphotometrischen Bestimmung von Calcium und Strontium auftretende Störung der Emission durch verschiedene Elemente wurde von J. Malinowski[1] quantitativ untersucht. Bei Verwendung des Flammenphotometers von Zeiss (Modell III) mit Interferenzfilter für 622 mμ (Ca) und 460,7 mμ (Sr), Acetylen-Luftflamme (0,4 atü Luft, 40 mm Wassersäule Acetylen) wurden einer Reihe von Lösungen mit konstantem Ca^{2+}- bzw. Sr^{2+}-Gehalt (2,5 bzw. 1,14 mmol/l) steigende Mengen von *Schwefelsäure*, *Phosphorsäure*, *Natriumarsenat*, *Berylliumnitrat*, *Ammoniummolybdat*, *Ammoniumwolframat* und *Ammoniumvanadat* zugesetzt und die Emissionsintensitäten in Abhängigkeit von den Zusätzen bestimmt. — Es ergab sich, daß sämtliche Ionen die Ca-Emission herabsetzen, jedoch in verschiedenem Ausmaß. Mit steigender Be^{2+}-Konzentration erfolgt *konstantes* Absinken der Ca-Emission bis zu den höchsten Zusätzen. Alle anderen Ionen aber erniedrigen die Ca-Emission proportional ihrer Konzentration bis zu einem „Sättigungspunkt", einer Konzentration, von der an kein Emissionsabfall mehr erfolgt. Ähnliches gilt für die Beeinflussung der Sr-Emission mit der Ausnahme, daß die MoO_4^{2-}-Ionen hier im Gegensatz zu den Verhältnissen bei Ca keine Minderung bewirken. Die „Sättigungspunkte" entsprechen den stöchiometrischen Verhältnissen von Ca bzw. Sr zu den störenden Ionen; sie weisen hin auf die Bildung der Verbindungen $CaSO_4$, $Ca_3(PO_4)_2$, $CaMoO_4$, $CaWO_4$, $Ca_2V_2O_7$, $Ca_3(AsO_4)_2$, $SrWO_4$, $SrZrO_4$, $Sr_2V_2O_7$. — Diese Methode gestattet also die Bestimmung einiger bei hohen Temperaturen entstehender Verbindungen. Über Anwendungen zur analytischen Bestimmung von Sulfat, Arsenat, Beryllium und Zirkonium soll später berichtet werden.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **3**, 549–552 (1958) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Inst. Kernforsch., Akad. Wiss. Warschau (Polen). H. Freytag

Über die Bestimmung von Strontium-90 in radioaktiven Spaltprodukten berichten E. A. Bryant, J. E. Sattizahn und B. Warren[1]. Barium und Strontium werden an einem Kationenaustauscher absorbiert und nach dem Zerfall wird das Tochterelement Yttrium-90 selektiv mit Ammonium-α-hydroxyisobutyratlösung extrahiert. Die Yttrium-90-lösung wird zur Reinigung abermals durch einen Kationenaustauscher geschickt. Yttrium wird mit NH_4-α-Hydroxyisobutyratlösung von p_H 3,55 eluiert. Nach dem Eindampfen der Lösung wird die β-Aktivität im Proportionalzählrohr gemessen. Die radiochemische Ausbeute ist größer als 97%. Eine gravimetrische Erfassung der Strontium- und Yttriumträgersubstanz ist nicht nötig. Die Bestimmung gelingt bei Anwesenheit von 100 mg Eisen oder Uran. Das Original enthält ausführliche Arbeitsvorschriften, die sich zur kurzen Wiedergabe nicht eignen.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 334–337 (1959). Univ. Calif., Los Alamos Sci. Lab., Los Alamos N.M. (USA). H. Zimmer

Über die Aufnahme von Nitrilotriessigsäure-Komplexen von Strontium, Blei, Yttrium, Wismut und Thorium durch den Anionenaustauscher Dowex-1 berichten M. Wald und T. Schönfeld[1] in Fortsetzung ihrer früheren Arbeiten[2]. Die mit Hilfe radioaktiver Isotope gemessenen Verteilungskoeffizienten geben Hinweise auf die Ladungszahl der vom Austauscher aufgenommenen Komplexe und gestatten Aussagen über die Wechselwirkung zwischen den komplexen Anionen und dem Austauscher. Auf Grund des Verhaltens am Austauscher können auf diese Weise die radioaktiven Isotope getrennt werden. — *Arbeitsweise.* Der Austauscher Dowex-1 (200—400 mesh) war stets mit Nitrilotriacetat (NTA) beladen. Zur Elution dienten NTA-Lösungen verschiedener Konzentrationen (0,005—0,1 m). Für die radiochemischem Messungen werden die Isotopen ^{90}Sr-^{90}Y, ^{210}Pb-^{210}Bi und ^{234}Th verwendet. Einzelheiten der Arbeiten wurden schon früher beschrieben. Das Beladen des Austauschers erfolgte im allgemeinen bei p_H 6,1—6,2 aus der OH-Form.

[1] Mh. Chem. **90**, 189—197 (1959). Univ. Wien (Österreich). — [2] Wald, M., u. T. Schönfeld: Mh. Chem. **89**, 189, 526 (1958); vgl. diese Z. **169**, 367 (1959).

D. Jentzsch

Eine Tüpfelreaktion zum Nachweis von Zink (und Cadmium) führt V. Anger[1] mit *Natriumpentacyano-p-nitrosodimethylanilinferrat(II)* durch, womit sich noch 0,05 μg Zn bei einer Verdünnung von 1:1000000 erfassen lassen. Hg-, Cu-, Cd-, Co-, Ni-, Fe- und UO_2-Ionen stören. Fe^{III} kann mit Fluorid komplex gebunden werden. — *Ausführung.* Die Reagenslösung erhält man aus 20 mg Natriumpentacyanoamminoferrat(II), 10 mg p-Nitrosodimethylanilin und 100 ml Wasser; die Lösung soll vor Gebrauch 15 min im Hellen stehen. — Zum Nachweis von Zink bringt man 1 Tr. der neutralen oder sauren Probelösung auf Filtrierpapier (Schl. & Sch. 597) und gibt nach dem Aufsaugen 1 Tr. Reagenslösung hinzu. Der grüne Ring, der bei Anwesenheit von Zink entsteht, wird mit 2 n Schwefelsäure blau. — *Bei Gegenwart von Cu, Cd und Ni* versetzt man 1 Tr. der Probelösung mit 1 Tr. einer Lösung von farblosem Ammoniumsulfid, säuert nach 2 min mit einigen Tropfen 2 n Schwefel- oder Salzsäure an und bringt 1 Tr. dieser Mischung auf das Tüpfelpapier; nach Zugabe der Reagenslösung entsteht bei Anwesenheit von Zn ein grüner Ring um den dunklen Sulfidfleck. 2 μg Zn lassen sich neben der 1500fachen Menge Cu, Cd und Ni erkennen. — *Zum Nachweis von Cadmium neben Kupfer* versetzt man die ammoniakalische Probelösung mit Ammoniumrhodanid und Natriumsulfit, erwärmt nach dem Ansäuern mit Essig- oder Schwefelsäure so lange, bis sich ein weißer Niederschlag gebildet hat, bringt 1 Tr. der farblosen Lösung auf Filtrierpapier und versetzt mit 1 Tr. Reagenslösung, wobei Cd durch einen malachitgrünen Ring angezeigt wird. 0,5 μg Cd lassen sich neben der 100fachen Menge Cu nachweisen.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1959**, 473—475. Lab. Dr. Anger, Wien (Österreich).

G. Denk

Zur Bestimmung des Gehaltes an freier Borsäure in Methylboratlösungen wendet I. I. Striževskij[1] die Titration mit methanolischer Karl-Fischer-Lösung an. Die Borsäure wird durch das Methanol in $B(OCH_3)_3$ übergeführt, und das entstandene Wasser wird mit der Karl-Fischer-Lösung (200 ml Pyridin, 76 g krist. Jod und 60 g SO_2 im Liter Methanol) bis zum Umschlag von Gelb nach Rotbraun titriert. Die Bestimmung ist genau, aus 1 Mol H_3BO_3 entstehen 3 Mole Wasser.

[1] Zavodskaja Laborat. **25**, 146 (1959) [Russisch]. Allunions-Wiss. Forschungsinst. f. autogene Bearbeitung von Metallen.

K. Hertzog

Untersuchungen über die Extraktion von Aluminiumoxinat mit organischen Lösungsmitteln haben T. Kambara und H. Hashitani[1] angestellt. Auf Grund der amphoteren Eigenschaften des Hydroxychinolins liegen in seiner Lösung die Bestandteile H_2Ox^+, Ox^- und HOx vor. Die Extraktion mit Lösungsmitteln ist durch das Gleichgewicht zwischen diesen Komponenten p_H-abhängig. Es wird eine Theorie für die Extraktion von Oxin und Aluminiumoxinat entwickelt. — Bei den Versuchen wurden 10 ml der Lösung, die 25 μg Al enthielten, mit 3 ml einer 1%igen essigsauren Lösung von Oxin versetzt. Der gewünschte p_H-Wert wurde mit Essigsäure, Ammoniumacetat, Ammoniak oder Natronlauge eingestellt. Die auf 50 ml verdünnte Lösung wurde mit 10 ml Chloroform ausgeschüttelt und der Gehalt an Aluminiumoxinat in der organischen Phase spektrophotometrisch bei 390 mμ bestimmt. Die H^+-Ionenaktivität wurde mit der Glaselektrode gemessen. Aus den Versuchen ergibt sich, daß zwischen p_H 4,75 und 10,75 praktisch vollständige Extraktion stattfindet.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 567—569 (1959). Ritsumeikan Univ., Kyoto (Japan).
G. Denk

Seltene Erden. Pao-Lin Hsu, Lieh-Fang Sheh, Chien-Hwa Cheng und Ting-Chao Chang[1] bearbeiten die *spektrographische Bestimmung kleiner Mengen von Lanthan, Praseodym, Neodym und Yttrium in Cer.* Hierfür wird 1 Tr. der das Analysenmaterial als Chlorid enthaltenden Lösung (10 mg CeO_2/ml, 1:19 verd. Salzsäure) auf dem flach abgedrehten oberen Ende einer mit flüssigem Paraffin abgedichteten Graphitelektrode eingetrocknet und im Wechselstrombogen bei 220 V und 5 Amp. angeregt. Folgende Analysenlinienpaare werden für die angegebenen Konzentrationsintervalle benutzt und folgende mittlere Fehler beobachtet: La 4333,7/Ce 4330,9 für 0,055—0,62%, $\pm$ 4,7%; Pr 4225,3/Ce 4229,6 für 0,089—1,29%, $\pm$ 10,8%; Nd 4061,1/Ce 4057,3 für 0,052—0,59%, $\pm$ 7,0% und Y 4374,9/Ce 4376,9 für 0,025—0,4%, $\pm$ 7,0%. Für Cer-Proben hoher Reinheit wird eine Ätherextraktion durchgeführt und damit die Hauptmenge des Cers beseitigt, so daß die Verunreinigungen angereichert werden. Auch in diesem Fall wird das Konzentrat als Chloridlösung in der oben angegebenen Weise angeregt. Als Bezugselement dient jetzt Yttrium mit 1 mg Y_2O_3 auf 100 mg Probe. Als mittleren Fehler in Prozenten des Ergebnisses geben die Verff. $\pm$ 10% für folgende Linienpaare und Empfindlichkeiten an: La 4238,4/Y 4235,7 und La 3988,5/Y 3951,6 bei einer analytischen Empfindlichkeit von 0,01%, Pr 4223,0/Y 4235,7 bei einer Empfindlichkeit von 0,025% und Nd 4232,4/Y 4235,7 bei einer Empfindlichkeit von 0,028%.

[1] Acta chim. sinica **24**, 419—425 (1958) [Chinesisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.] Inst. Metallurgy Ceram., Inst. appl. Chem., Acad. Sinica (China).
J. van Calker

Chromatographische Mikromethode zur Bestimmung der einzelnen Seltenen Erden in ihrem Gemisch. Die von R. S. Lauer und N. S. Poluektov[1] beschriebene Methode gründet sich auf eine Trennung der Rhodanide der Seltenen Erden mittels Papierchromatographie. Das Filterpapier wird mit einer 10%igen NH_4NO_3-Lösung getränkt, als Lösungsmittel dient ein 1:1-Gemisch von Aceton und Äther (30 ml des Gemisches werden einer Lösung von 0,25 g NH_4SCN in 0,4 ml Wasser zugegeben, mit 0,3 ml konz. Salzsäure versetzt und filtriert). Zur Bestimmung werden 20—30 mg der Elemente in Form ihrer Oxyde eingewogen, unter Erwärmen in 0,5—1 ml konz. Salzsäure gelöst, zur Trockene eingedampft und in 0,05 ml 0,3 n Salpetersäure aufgenommen. Von dieser Lösung wird 1 μl auf das präparierte Papier aufgetragen und 4—6 Std aufsteigend chromatographiert. Die Elemente verteilen sich gemäß ihrem Atomgewicht, wobei Thorium sich leicht

von den Seltenen Erden trennen läßt. Es wurden folgende R_f-Werte bestimmt: *Lanthan 0,08, Cer 0,11, Praseodym 0,16, Neodym 0,20, Samarium 0,31, Gadolinium 0,44, Yttrium 0,485, Dysprosium 0,50, Erbium 0,56, Ytterbium 0,59* und *Thorium 0,90*. Zur quantitativen Bestimmung wird das Chromatogramm mit einer 0,35%igen alkoholischen Lösung von Alizarin, welche 3% Urotropin enthält, besprüht und die die einzelnen Elemente enthaltenden Zonen werden ausgeschnitten. Die Streifen werden mit 1—2 ml einer 0,0005 m ÄDTA-Lösung versetzt und bis zum Verschwinden der gefärbten Zone gekocht. Nach dem Abkühlen werden 2 ml Wasser, 0,3 ml 40%ige wäßrige Urotropinlösung, 0,1 ml einer 0,1%igen Lösung des Arsenazoindicators und 0,1 ml 5%ige wäßrige Na-Salicylatlösung zugesetzt. Titriert wird mit einer 50 μg/ml La_2O_3 enthaltenden Lösung von Lanthanchlorid bis zum Umschlagen der rötlichen Farbe der Lösung in eine rötlichblaue. Aus dem Verbrauch der $LaCl_3$-Lösung bei Titration von 2 ml ÄDTA-Lösung (A ml) und dem Verbrauch der zu untersuchenden Lösung des Elementes (B ml) berechnet sich der Gehalt des Elementes im Falle von Lanthan nach $(A - B) \cdot 50\ \mu$g. Bei den übrigen Elementen wird der gefundene Wert mit dem Koeffizienten K multipliziert, welcher dem Verhältnis des Molekulargewichts des Oxydes des bestimmten Elementes zu demjenigen von Lanthanoxyd entspricht. Die Methode erlaubt die Bestimmung der Seltenen Erden angefangen von 1—2% R_2O_3 im Gemisch.

[1] Zavodskaja Laborat. **25**, 391—396 (1959) [Russisch]. Inst. allg. anorg. Chem. Akad. Wiss., Ukrain SSR. LYDIA KILLER

Zur Trennung von Cer und Thorium mit Hilfe des Ionenaustausches verwendet T. TAKETATSU[1] eine Lösung des Blei-ÄDTA-Komplexes zum Eluieren des Thoriums. Hierbei wird Cer nicht abgelöst. — *Vorschrift.* Dowex-50 (50—100 mesh) in NH_4-Form wird in einer Säule von 5 cm × 0,6 cm² angewendet. — Die Lösung des Blei-ÄDTA-Komplexes wird durch Vermischen gleicher Volumenteile einer 0,1 m Lösung von Na-ÄDTA und einer 0,1 m Bleinitratlösung hergestellt. Der p_H-Wert wird mit Ammoniak und Salpetersäure eingestellt, und dann wird die Mischung auf 1 l aufgefüllt. — Cer und Thorium werden in Form der Lösungen ihrer Nitrate auf die Säule gebracht, die mit 100 ml Wasser gewaschen wird. Das Thorium wird durch 250 ml einer 0,015 m Lösung des Blei-ÄDTA-Komplexes (p_H 3,0) eluiert (1—1,5 ml/min). Die Säule wird wieder mit 100 ml Wasser gewaschen, und dann wird das Cer durch 3 n Salzsäure eluiert. Noch in der Säule verbliebenes Blei wird durch Salzsäure allmählich herausgelöst. — In den Eluaten wird das ÄDTA durch Schwefelsäure + Salpetersäure zerstört und das Bleisulfat abfiltriert. Cer und Thorium werden als Oxyde bestimmt. — Das Verfahren liefert gute Ergebnisse.

[1] Bull. chem. Soc. Japan **32**, 291—293 (1959). Kyushu Univ., Hakozaki, Fukuoka (Japan). R. KLEMENT

Die Verwendung von Perjodsäure zur quantitativen Bestimmung von Cer, Thorium, Zirkonium, Thallium, Antimon beschreiben I. P. ALIMARIN, CŽEN-JUN-E und I. V. PUZDRENKOVA[1]. — *1. Bestimmung von Cer.* Ce^{3+} wird von Perjodsäure zu Ce^{4+} oxydiert, und dieses fällt als Perjodat der Zusammensetzung $CeHJO_6 \cdot 3H_2O$ (nach Trocknung bei 120° C $CeHJO_6$) aus. Man gibt zur sauren Probelösung einen 5fachen Überschuß von 1%iger Kaliumperjodatlösung in 1%iger Kalilauge und bringt die Lösung auf p_H 2—3. Nach Erhitzen filtriert man, wäscht mit kaltem Wasser, trocknet bei 120° C und wägt als $CeHJO_6$. Der Umrechnungsfaktor auf Ce beträgt 0,3846. — *2. Amperometrische Bestimmung von Zirkonium und Thorium.* Die optimalen Bedingungen betragen für Zr: p_H 2,5, Spannung —1 V; für Th: p_H 2,5, Spannung —0,8 V gegen die gesätt. Kalomelelektrode. Th kann direkt titriert werden und bildet einen Niederschlag der Formel $ThHJO_6$, während Zr

bei direkter Titration einen Niederschlag wechselnder Zusammensetzung liefert. Man versetzt daher die Zr-Lösung mit einem Perjodatüberschuß und titriert mit einer Zirkoniumnitratlösung zurück. Der Niederschlag hat dann die Formel $(ZrO)_3H_4(JO_6)_2$. Fe^{II} und Fe^{III} stören die Bestimmung und müssen vorher (z. B. durch Ausschütteln mit Äther oder Amylacetat) entfernt werden. — *3. Potentiometrische Thalliumbestimmung.* In 6—9 n salzsaurer Lösung wird Tl^+ mit Perjodat zu Tl^{3+} oxydiert und kann so potentiometrisch mit einer Platinelektrode gegen eine gesätt. Kalomelelektrode titriert werden. Zur potentiometrischen Tl-Bestimmung in alkalischer Lösung kann auch die von G. Beck[2] empfohlene Lösung von Kaliumdiperjodatocuprat(III), $K_7Cu(JO_6)_2$, verwendet werden. Hierbei stört Blei, das mit Kaliumsulfat und NaCl beseitigt wird. — *4. Bestimmung von Antimon.* Sb^{3+} wird in alkalischer Lösung von Kaliumdiperjodatocuprat(III) zu Sb^{5+} oxydiert. Die Bestimmung kann potentiometrisch oder durch visuelle Endpunktserkennung erfolgen, da die Farbe der Lösung im Äquivalenzpunkt von Blau nach Grün umschlägt. — *5. Trennung von Cer von den anderen Seltenen Erden.* In 0,05 n Kalilauge bildet Ce mit einem 18—20fachen Überschuß von Kaliumperjodat ein komplexes Anion $(CeJO_6)^-$, das am Anioniten EDE-10 adsorbiert wird. Bei einer Alkalikonzentration höher als 0,2 n kann auch am Kationiten KU-2 adsorbiert werden.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **3**, 245—251 (1958) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Univ. Moskau (UdSSR). — [2] Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta **38**, 152 (1951); **39**, 22 (1952); **40**, 258 (1953); vgl. diese Z. **136**, 375 (1952); **139**, 124 (1953); **142**, 67 (1954). K. Hertzog

Die Trennung und Bestimmung von Thorium neben Uran, Seltenen Erden und Blei mit Anthranilsäure beschreiben Ju. V. Moračevskij und I. A. Cerkovnickaja[1]. Uran wird mit Hydroxylammoniumchlorid komplex gebunden und stört dann bei einem Verhältnis $ThO_2:U_3O_8 = 1:100$ nicht, das Verhältnis $ThO_2:CeO_2$ kann 1:8 sein. Th kann als Salz der Anthranilsäure $(C_7H_6O_2N)_2Th(OH)_2$ durch Diazotierung und Kupplung mit β-Naphthol direkt photometrisch bestimmt werden. Der Niederschlag kann auch verglüht und als ThO_2 gewogen werden. — *Analyse von Uraninit.* 25—400 mg Uraninit löst man in 10 ml 1:5 verd. Salpetersäure, verkocht die Stickoxyde und verdünnt mit 20 ml Wasser. Man versetzt mit 1—2 g Hydroxylammoniumchlorid sowie 0,5 g Ammoniumacetat und neutralisiert mit 1%igem Ammoniak gegen Methylorange (p_H etwa 4,5). Dann fällt man in der Siedehitze mit 20 ml 0,35%iger Anthranilsäurelösung, filtriert nach 15 min, wäscht mit heißem Wasser, löst den Niederschlag in 25 ml 1:10 verd. Salzsäure und fällt unter Zusatz von Hydroxylammoniumchlorid bei p_H 4,5 noch einmal um. Zur photometrischen Bestimmung wäscht man den Niederschlag (etwa 0,2—0,5 mg ThO_2-Gehalt) mit Wasser und dann mit Alkohol zur Entfernung überschüssiger Anthranilsäure, löst in 25 ml 0,1 n Salzsäure und füllt mit Wasser auf 50 ml auf. 10—20 ml dieser Lösung versetzt man mit 1 ml 4%iger $NaNO_2$-Lösung und 1 ml 1%iger β-Naphthollösung. Die Lösung füllt man auf 50 ml auf und photometriert die gelborange Färbung in einer 10 ml-Küvette mit Blaufilter. Die Absorptionsmaxima liegen bei 280 und 340 mμ. Bei der Fällung soll die Konzentration an Th nicht kleiner als 0,2 mg/50 ml sein. Bei der photometrischen Bestimmung werden noch 0,04 μg Th/ml erfaßt. Der mittlere Fehler beträgt 3—5%.

[1] Ž. anal. Chim. **14**, 55—59 (1959) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Staatl. Ždanov-Univ., Leningrad (UdSSR). H. Nieswand

Uran. R. Fernández-Cellini, F. de la Cruz-Castillo und R. Barrera-Piñero[1] entwickeln zur Spurenbestimmung von Uran in *Wasser, atmosphärischem Staub, Urin* u. a. eine fluorimetrische Bestimmung, bei der die Fluorescenz des Natriumfluorid-Kaliumcarbonat-Uranylcarbonats, angeregt durch UV-Licht von

3650 Å mit einem Photomultiplikator RCA 5819 und einer entsprechenden elektronischen Anordnung gemessen wird. Die Empfindlichkeit beträgt 0,001 μg U und für 0—15 μg U liegt eine lineare Beziehung zwischen Konzentration und Fluorescenz vor. Die Probe wird mit konz. Salpetersäure aufgeschlossen, eingedampft und in verd. Salpetersäure (1:1) gelöst. Ein aliquoter Teil der Lösung (0,4—1 ml) wird eingedampft, mit 2 g eines bei 650° C geglühten Gemisches aus 9 g NaF, 45,5 g Na_2CO_3 und 45,5 g K_2CO_3 vermischt und auf einem Meker-Brenner geschmolzen. — Die Meßvorrichtung, von der eine genaue Zeichnung und Beschreibung vorliegt, besteht aus der fluorimetrischen Kamera, einem Generator (Modell MT-I) und einem Millimikroamperometer (Modell NMA-I). — In verschiedenen Versuchen, über die Tabellenmaterial vorliegt, wird die Brauchbarkeit der Bestimmung für Routineuntersuchungen nachgewiesen.

[1] An. Real. Soc. españ. Fisica Quim. Ser. B, **55**, 277—288 (1959). Junta de Energia Nuclear, Madrid (Spanien). IRMGARD PFITZER

Indium. *Über die spektralphotometrische Bestimmung von Indium mit Neothoron* berichtet T. MATSUMAE[1]. In einer gepufferten Lösung vom p_H 6,0 reagiert Indium mit Neothoron (o-Arsonophenylazochromotropsäure) unter Bildung eines gefärbten Komplexes, in dem auf 2 Atome Indium 3 Mol Reagens vorliegen. Das Absorptionsmaximum liegt bei 580 mμ. Das Lambert-Beersche Gesetz ist im Bereich von 50 bis 250 μg Indium/25 ml erfüllt. Die Bestimmung wird durch größere Zink-, Kupfer- und Bleimengen gestört, während Cadmium ohne Einfluß ist.

[1] Jap. Analyst **8**, 167—170 (1959) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Government Ind. Res. Inst., Nagoya (Japan). H. ZIMMER

Eine neue fluorimetrische Methode zur Indiumbestimmung geben I. A. BLJUM und T. K. DUŠINA[1] an. Das $(InBr_4)^-$-Anion bildet Salze mit den Kationen von Rhodamin ZV und Viktoriablau B, von denen sich das Rhodaminsalz zur fluorimetrischen Bestimmung von noch 0,02 μg In in 5 ml eignet. K, Na, Mg, Ca, Cd, Al, Ga, Ti^{IV}, Ge, Sn^{II}, Sn^{IV}, Sb^{III}, Bi, V^{IV}, Cr^{III}, Tl^{I}, W, Pt, Mo, Co, Ni, Fe^{II}, Mn^{II}, Cu^{II}, SO_4^{2-} und PO_4^{3-} geben unter den gleichen Bedingungen keine Fluorescenz und stören nicht. Der störende Einfluß von Au, Ag, Tl^{III}, As^{V}, Se, Te, Fe^{III} (bis 30 mg), Cr^{VI}, Sb^{V} und V^{V} kann durch Zugabe von Ferrum reductum beseitigt werden. — *Analysengang.* 0,1 g des Materials (mit nicht mehr als 2 μg In) behandelt man in der Kälte mit 10 ml Salpetersäure und 5 ml Salzsäure bis die heftige Reaktion vorüber ist. Man erhitzt dann noch 2—3 Std auf dem Sandbad, dampft fast bis zur Trockne ein, nimmt mit 3—4 ml Bromwasserstoffsäure auf und dampft langsam unter Umrühren zur Trockne ein. Man raucht nochmals ab, löst dann in 5 ml 5 n Bromwasserstoffsäure, führt mit weiteren 5 ml Bromwasserstoffsäure in einen Scheidetrichter über und extrahiert mit 10 ml Butylacetat. Die Butylacetatschicht wäscht man 2mal mit 2—3 ml 5 n Bromwasserstoffsäure und reextrahiert das Indium 2mal mit 10 ml 2:1 verd. Salzsäure. Als Kollektor gibt man 1 mg Fe^{III} als Sulfat oder Chlorid zu, versetzt mit 5 ml 1:1 verd. Schwefelsäure und 1 ml H_2O_2-Lösung und dampft bis zum Erscheinen weißer Nebel ein. Bleibt der Rest dunkel gefärbt, gibt man nochmals Wasserstoffperoxyd hinzu und dampft wieder ein. Dann nimmt man mit 30—40 ml Wasser auf und macht schwach ammoniakalisch, filtriert ab, wäscht mit heißem, ammoniakalischem Wasser und löst den Niederschlag mit etwa 10 ml 2,5 n Bromwasserstoffsäure vom Filter. Das Filtrat versetzt man mit 0,02—0,3 g Ferrum reductum, filtriert nach 2 Std, gibt 2 Tr. 0,10%iger wäßriger Rhodamin ZV-Lösung dazu und extrahiert mit 5 ml Benzol. Von dieser Lösung wird die Fluorescenz gemessen und mit der von Standardproben verglichen.

[1] Zavodskaja Laborat. **25**, 137—139 (1959) [Russisch]. Zentrales Erzlab. d. Geolog. Trusts Čeljabinsk (UdSSR). K. HERTZOG

T. Matsumae[1] beschreibt *ein maßanalytisches Verfahren zur Bestimmung von Indium*. Indium wird in einer Essigsäure-Natriumacetatpufferlösung von p_H 4,4 als Hydroxychinolinat (Oxinat) gefällt. Der Oxinatgehalt des Niederschlages wird in bekannter Weise bromatometrisch ermittelt. Durch mindestens 2stündiges Erwärmen auf 70—80° C wird der Niederschlag vor der Bromattitration gealtert. Es lassen sich 5—25 mg Indium mit einer Genauigkeit von $\pm$ 0,1 mg bestimmen. Blei, Cadmium und Mangan sind ohne Einfluß, während Eisen, Zink und Kupfer stören. Die Anwesenheit von Zinn(II) (als Tartrat) stört die Alterung des Niederschlages und man erhält zu niedrige Resultate.

[1] Jap. Analyst 8, 97—99 (1959) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Government Ind. Res. Inst., Nagoya (Japan). H. Zimmer

Auch über die gravimetrische Bestimmung von Indium mit 8-Hydroxychinaldin berichtet T. Matsumae[1]. Indium(III) bildet mit dem Reagens ein inneres Komplexsalz, in dem 1 Atom Indium auf 3 Mole 8-Hydroxychinaldin vorliegt $[In(C_{10}H_8NO)_3]$. Im p_H-Bereich von 6—9 ist die Fällung vollständig. Der Niederschlag wird 1 Std bei 110° C getrocknet. Der Umrechnungsfaktor beträgt 0,1948. Die erhaltenen Ergebnisse sind befriedigend. Das Hydroxychinaldinat kann analog der bromatometrischen Oxinattitration auch volumetrisch bestimmt werden. Aluminium stört die maßanalytische Bestimmung nicht.

[1] Jap. Analyst 8, 99—102 (1959) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.).
H. Zimmer

Thallium. A. P. Veis und A. P. Ievinš[1] bestimmen Thallium durch *Hochfrequenztitration* mit Natriumtetraphenyloboratlösung. Es wird ein Wechselstrom mit einer Frequenz von etwa 14 MHz verwendet. Die etwa 0,1 n Thalliumlösung wird in der Meßzelle auf 25 ml verdünnt. Die 0,2 m Reagenslösung gibt man aus einer Halbmikrobürette mit einer Ablesegenauigkeit von $\pm$ 0,005 ml zu. Die Titration kann sowohl in schwach saurer, als auch in alkalischer Lösung mit einem maximalen Fehler von 1% durchgeführt werden. Na^+, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Cu^{2+} stören nicht. Die wie üblich hergestellte Natriumtetraphenyloboratlösung wird zur Entfernung ungelöster Verunreinigungen mit 2 g Aluminiumoxydhydrat (Böhmit) auf 100 ml Lösung versetzt, 1 Std durchgerührt und filtriert. Der Titer der Lösung wird hochfrequenztitrimetrisch gegen 0,1 n KCl-Lösung eingestellt und ist einige Monate konstant.

[1] Ž. anal. Chim. **14**, 143—144 (1959) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Staatl. Univ. Riga (Litauen). H. Nieswand

Zur Trennung und Bestimmung kleiner Mengen von Thallium, Silber, Blei, Zink, Cadmium, Kupfer, Kobalt, Nickel, Mangan, Eisen, Wismut, Uran und Quecksilber benutzen F. H. Pollard, J. W. F. McOmie und G. Nickless[1] ein Verbundverfahren aus Papierchromatographie und Anionenaustausch. Die Vorzerlegung wird im absteigenden Chromatogramm auf Whatman-Papier Nr. 1 mit einem Laufmittel aus Diäthyläther, Methanol, Wasser und konz. Salpetersäure (50:30:20:2 bei Abwesenheit von Bi; 50:30:22:4 bei Anwesenheit von Bi) vorgenommen. Dabei werden Blei und Wismut als einzelne Fraktionen erhalten und nach Lokalisierung im Leitchromatogramm aus den entsprechenden Papierabschnitten mit siedender 2 n Salpetersäure bzw. siedender 2 n Perchlorsäure eluiert. Cadmium, Kupfer, Zink und Eisen fallen als einheitliche Fraktion an. Nach Elution mit siedender 2 n Salzsäure werden sie durch Anionenaustausch auf Amberlite IRA-400 getrennt. Zuerst wird Kupfer mit 3 n Salzsäure eluiert

(25 ml), danach Eisen mit 0,1 n Salzsäure (25 ml), dann Zink mit 1 n Natronlauge, die 20 g NaCl/l enthält (50 ml) und zuletzt Cadmium mit 1 n Salpetersäure. Nickel Kobalt und Mangan werden gemeinsam mit Kupfer eluiert, stören aber dessen Bestimmung nicht. — Blei wird vorteilhaft mit 4-(2-Pyridylazo)-resorcin bei p_H 10 und 530 mμ photometrisch bestimmt. Wismut wird photometrisch mit Thioharnstoff bestimmt. Eisen wird mit Hydroxylamin reduziert und dann in Essigsäure-Acetatpuffer in Form seines Chelates mit 2-Nitroso-1-naphthol-4-sulfonsäure bei 700 mμ photometriert. Als Reagentien zur Kupferbestimmung werden sowohl Biscyclohexanon-oxalyldihydrazon als auch Zincon verwendet. Im zweiten Falle kann durch Messung bei p_H 5,2 und p_H 9 gleichzeitig das Zink bestimmt werden. Cadmium wird als Komplex mit Eriochromschwarz T bei 520 mμ photometriert. — Das Verfahren wird mit zahlreichen Analysen von synthetischen Mischungen belegt. Die Resultate sind bei Einhaltung der von den Verff. ausführlich dargelegten Vorschriften zur Reinigung von Material und Gerät befriedigend. Einzelheiten möge man dem Original entnehmen.

[1] J. Chromatogr. (Amsterdam) **2**, 284—295 (1959). Univ. Bristol (England).
H. Hartkamp

Zirkonium. A. Schneer und H. Hartmann[1] berichteten über die *maßanalytische Bestimmung von Zirkonium in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat*[2]. Zur Trennung von anderen Elementen ist die Fällung mit Mandelsäure sehr geeignet, da in mineralsaurer Lösung nur Zirkonium (und Hafnium) gefällt wird. Die indirekte Bestimmung, d. h. Messen der an Zirkonium gebundenen Mandelsäure, ist wegen des günstigen Äquivalentgewichtes vorteilhafter. Der Niederschlag ist in Ammoniak, Soda, Natriumhydrogencarbonat, zahlreichen Aminen und auch in konz. Schwefelsäure löslich; es besteht daher die Möglichkeit, die Titration in saurer oder besser in alkalischer Lösung auszuführen. Diesbezügliche Versuche haben ergeben, daß die Oxydation der Mandelsäure in alkalischer Lösungmit Kaliumpermanganat zu Benzoesäure führt, wenn das Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur einige Zeit steht. — Zur Festsetzung des Äquivalenzverhältnisses wurde reine Mandelsäure in 1—2 n Natronlauge mit 0,5 n Kaliumpermanganatlösung oxydiert. Das Verhältnis war statt 1:4 reproduzierbar 1:4,44. Nun wurde untersucht, ob die Zusammensetzung des Niederschlages stöchiometrisch war. Es wurde Zirkonium als Mandelat bzw. Brommandelat, unter festgesetzten Bedingungen gefällt, dabei ergab sich, daß p-Brommandelsäure zwar Zirkonium quantitativ fällt, aber beim Auswaschen immer Verluste eintreten. Aus diesem Grunde wurde diese Fällung verworfen; bei der Fällung mit Mandelsäure ergab sich stets ein Zirkoniumgehalt von 17,71%. — *Ausführung.* 2—20 mg Zirkonium enthaltende Lösung wird von der Menge der Fremdionen abhängig auf 20—100 ml eingedampft, mit 15—80 ml konz. Salzsäure versetzt, und bei 95° C unter ständigem Rühren werden tropfenweise 15—80 ml 16%ige Mandelsäurelösung zugegeben. Der Niederschlag bleibt einige Stunden am Wasserbad, wird dann nach 2—3tägigem Stehen bei Raumtemperatur auf einem 10 G4 Glasfilter gesammelt, mit einer an Zirkoniummandelat gesätt. Lösung gewaschen, mit 3 · 10 ml Äthanol und 2 · 10 ml Äther gespült und bei 100—120° C getrocknet, bzw. zur maßanalytischen Bestimmung in 5—6 n Sodalösung mit 10 ml 23%iger Natronlauge und 20 ml 0,5 n Kaliumpermanganatlösung versetzt, nach 10 min mit 200—300 ml Wasser verdünnt, mit 25 ml 50%iger Schwefelsäure angesäuert, mit 20 ml 0,5 n Oxalsäure versetzt, auf 60° C erwärmt und die überschüssige Oxalsäure mit 0,1 n Kaliumpermanganat gemessen. Gleichzeitig wird mit sämtlichen Reagentien ein Blindversuch ausgeführt. Die Differenz an verbrauchter 0,1 n Kaliumpermanganatlösung entspricht der Zirkoniummenge. 1 ml 0,1 n $KMnO_4 \triangleq 0{,}5136$ mg Zr, Genauigkeit $\pm$ 1%. In

Gegenwart von Fremdionen sind die gravimetrischen Ergebnisse höher, die maßanalytischen genau.

[1] Magyar Kémiai Folyóirat **65**, 31—36 (1959) [Ungarisch]. (Mit dtsch. Zus.fass.) Univ. Budapest (Ungarn). — [2] Vorläufige Mitteilung vgl. diese Z. **163**, 382 (1958).
J. Plank

In Fortsetzung ihrer früheren Mitteilungen[1] berichten A. Schneer und H. Hartmann[2] über die *maßanalytische Bestimmung von Zirkonium* durch Oxydation von Zirkoniumtetramandelat mit Chromsäure. Der laut früherer Mitteilung hergestellte und gewaschene Niederschlag wird auf dem Glasfilter in 15—20 ml kalter, dest., konz. Schwefelsäure gelöst, in 10—25 ml konz. schwefelsaurer 0,25 n Natriumdichromatlösung aufgefangen, mit 10 ml Wasser nachgespült und die 80 bis 90% Schwefelsäure enthaltende Lösung 20 min in ein Luftbad von 115° C gestellt. Nach dem Erkalten wird mit 150—200 ml Wasser verdünnt, abgekühlt und nach Zugabe von 3 Tr. 0,025 m Ferroinlösung mit 0,1 n oder 0,3 n Eisen(II)-sulfatmaßlösung der Chromatüberschuß gemessen. 1 ml 0,1 n Maßlösung entspricht 67,07 μg Zirkonium. Die Methode ist auch in Gegenwart von aus saurer Lösung als Oxydhydrate ausfallenden Verbindungen ausführbar. Bei der Bestimmung von 0,5—5 mg Zr werden die Ergebnisse mit + 2% korrigiert und sind so auf $\pm$ 1% genau, wenn die Zirkoniummenge weniger als 0,5 mg ist, kann die Abweichung $\pm$ 10% betragen. Die maßanalytischen Ergebnisse sind auch in Anwesenheit von Fremdmetallen genau und mit den gravimetrischen Bestimmungen gleich, abgesehen von dem Fall, wenn Si, Ta, Nb oder W zugegen sind, wo die gravimetrische Bestimmung nur nach deren vorangegangener Abtrennung ausführbar ist.

[1] Magyar Kémiai Folyórat **63**, 295 (1957); **65**, 31 (1959); vgl. diese Z. **163**, 382 (1958); **172**, 289 (1960). — [2] Magyar Kémiai Folyóirat **65**, 64—69 (1959) [Ungarisch]. (Mit dtsch. Zus.fass.) Univ. Budapest (Ungarn). J. Plank

Die Bestimmung von Hydroxylamin[1] führt B. R. Sant[2] nach der Methode zur *Hydrazinbestimmung mit Hexacyanoferrat(III) bei Anwesenheit von Zinksulfat*[3] durch. Der Endpunkt der Titration wird durch das Auftreten einer rein weißen Fällung von Zink-Hexacyanoferrat(II) angezeigt. Hydroxylamin wird dabei zu Salpetersäure und Wasser oxydiert, während Hydrazin unter diesen Bedingungen zu Stickstoff oxydiert wird. Bei Abwesenheit von Zinksulfat werden Hydrazin und Hydroxylamin in schwach alkalischer Lösung zu Stickstoff oxydiert. Auf diese Weise lassen sich *Hydrazin und Hydroxylamin nebeneinander* titrieren. — *Hydroxylaminbestimmung.* Man versetzt das abgemessene Volumen der Hexacyanoferrat(III)-Lösung[3] mit 2—3 g Zinksulfat und macht mit Natron- oder Kalilauge 0,5—1 n alkalisch. Man erhitzt zum Sieden, läßt die Hydroxylaminsulfatlösung (Probe) aus einer Bürette zulaufen bis die Fällung rein weiß und die überstehende Flüssigkeit farblos ist. 1 ml 1 n $K_3[Fe(CN)_6]$-Lösung entspricht 5,505 mg NH_2OH. — *Hydroxylaminbestimmung bei Anwesenheit von Hydrazin.* Ein aliquoter Teil der Probemischung wird mit einem gemessenen Volumen der Hexacyanoferrat(III)-Lösung und 25—30 ml einer Borax-Borsäure-Pufferlösung vom p_H 8—9 versetzt und nach 15—30 min im Meßkolben zur Marke verdünnt. In aliquoten Teilen dieser Lösung wird entweder das noch vorhandene Hexacyanoferrat(III) jodometrisch oder das gebildete Hexacyanoferrat(III) cerimetrisch bestimmt (A). Weiterhin titriert man ein gemessenes Volumen der $K_3[Fe(CN)_6]$-Lösung in der Hitze bei Anwesenheit von Zinksulfat in 0,5—0,8 n alkalischer Lösung mit der Hydrazin-Hydroxylamin-Mischung (B). 1 ml 1 n $K_3[Fe(CN)_6]$-Lösung = 8,012 mg Hydrazin oder 5,505 mg Hydroxylamin. V_1 = Verbrauch an $K_3[Fe(CN)_6]$-Lösung bei (A).

V_2 = Verbrauch an $K_3[Fe(CN)_6]$-Lösung bei (B). x = Verbrauch an $K_3[Fe(CN)_6]$-Lösung durch Hydrazin. $(V_1 - x) = (V_2 - x)/6$.

[1] Diese Z. **145**, 257 (1955); **158**, 116 (1957). — [2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **20**, 371—375 (1959). State Univ., Baton Rouge, La. (USA). — [3] Sant, B. R.: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **19**, 205 (1958); vgl. diese Z. **168**, 68 (1959).

Klaus Brodersen

Zur quantitativen Nitritbestimmung verwenden L. A. Mochov, Ju. F. Udalov und V. S. Chalturin[1] an Stelle des Gemisches Sulfanilsäure-α-Naphthylamin das Gemisch p-Aminobenzoesäure, 1-Amino-8-naphtol-3,6-disulfonsäure. Die colorimetrische Bestimmung wird dadurch empfindlicher (0,001 mg/l). — *Arbeitsweise.* 5 ml der *Wasserprobe* versetzt man mit 1 ml 0,005%iger p-Aminobenzoesäure sowie 0,1 ml 2 n Salzsäure und läßt 5—10 min stehen. Dann gibt man 0,5 ml 0,1%iger 1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfonsäurelösung in 1%iger Sodalösung dazu und colorimetriert innerhalb 15—20 min die rote Färbung. — Zur *Stickoxydbestimmung in der Luft* gibt man die gleichen Mengen p-Aminobenzoesäure und Salzsäure in den Absorber, läßt 2 l Luft durchströmen und behandelt dann die Lösung wie oben weiter. Die Standardlösungen werden aus reinem $NaNO_2$ hergestellt.

[1] Lab. Delo **5**, Nr. 2, 45—46 (1959) [Russisch]. H. Nieswand

Die thermische Zersetzung von Natriumnitrat zwischen 500 und 900° C unter Argon, Sauerstoff, NO und im Vakuum wird von J. Cases-Casanova[1] untersucht. Die Reaktion verläuft zunächst unter Bildung von Nitrit ($NaNO_3 = NaNO_2 + {}^1/_2O_2$, welches bei höherer Temperatur weiter zerfällt ($2NaNO_2 = Na_2O + 2NO + {}^1/_2O_2$). Das gebildete Na_2O kann mit NO wieder $NaNO_2$ zurückbilden: $Na_2O + 3NO = 2NaNO_2 + {}^1/_2N_2$. Daß die Zersetzung so verläuft, kann durch Zusatz von Fe_2O_3 gezeigt werden. Die Reaktion geht dann wesentlich rascher vonstatten, da sich das Na_2O mit Fe_2O_3 umsetzt und dadurch die Reaktion mit NO weitgehend ausgeschaltet wird. — Die *Analyse des Gasgemisches* wurde in folgender Weise durchgeführt. Das bei 500° C über Kupfer und bei 800° C über Calcium geleitete Trägergas wird mit konz. Schwefelsäure und P_2O_5 getrocknet. Nach dem Verlassen des Reaktionsofens werden die nitrosen Gase bei —100° C (Alkohol—flüssige Luft) kondensiert. Sauerstoff wird bei 180—200° C durch metallisches Kupfer, Stickstoff bei 800° C durch Calcium herausgenommen. Das Calciumnitrid wird hydrolytisch zersetzt und das gebildete Ammoniak titriert. Die nitrosen Gase werden mit Natronlauge umgesetzt, der Gesamtstickstoff dieser Lösung wird dann nach Devarda bestimmt.

[1] Bull. Soc. chim. France **1959**, 435—440. Sorbonne, Paris (Frankreich).

G. Denk

Phosphor. G. R. Bartlett[1] beschreibt eine Verbesserung der Methode von C. H. Fiske und Y. Subbarow[2] zur *Bestimmung von Phosphor in Eluaten der Säulenchromatographie.* Durch Erhitzen der zu untersuchenden Probe und Messen der Extinktion bei 830 mμ ergibt sich eine Steigerung der Empfindlichkeit. Die Eichkurve (0,5—4,0 μg Phosphor) ist eine Gerade. Der Einfluß der Reagenskonzentrationen, der Erhitzungszeit und des Bindungscharakters des Phosphors wird diskutiert. — *Arbeitsweise.* Maximal 2,0 ml zu untersuchende Probelösung und 0,5 ml 10 n Schwefelsäure werden in ein konisches Zentrifugengläschen gefüllt und mindestens 3 Std in einem Ofen bei 150—160° C erhitzt. Dann werden 2 Tr. 30%ige Wasserstoffperoxydlösung zugefügt und das Erhitzen wird 1,5 Std fortgesetzt. Danach fügt man 4,6 ml 0,22%ige Ammoniummolybdatlösung und 0,2 ml Fiske-Subbarow-Reagens zu (0,5 g gereinigte 1-Amino-2-naphthol-4-sulfonsäure zu

200 ml frisch bereiteter 15%iger Natriumbisulfitlösung geben und 1,0 g wasserfreies Natriumsulfit zufügen; Lösung filtrieren, im Dunkeln aufbewahren). Nach dem Mischen taucht man zur Farbentwicklung 7 min in siedendes Wasser.

[1] J. biol. Chemistry **234**, 466—468 (1959). Scripps Clinic a. Res. Found., La Jolla, Calif. (USA). — [2] J. biol. Chemistry **66**, 375 (1925); vgl. diese Z. **85**, 110 (1931). D. Jentzsch

Die potentiometrische Titration von Phosphationen kann nach Z. I. Ivanova und P. N. Kovalenko[1] mit $Hg(NO_3)_2$-Lösung bei p_H 3—10 erfolgen. Es werden noch 5 mg/l mit einem Fehler von etwa 2% erfaßt. Bei noch kleineren Mengen empfiehlt sich die Methode der „doppelten Zugabe" nach A. B. Šachkeldian[2]: der Fehler liegt dann bei 0—4,7%. Ein Zusatz von Alkohol zur Titrationslösung vermindert den Fehler. Als Elektroden dienen eine Quecksilber- und eine gesättigte Kalomelelektrode. Kolloide Stoffe stören nicht, ein 20—100facher Überschuß von Gelatine ist ohne Einfluß auf die Ergebnisse. Ein 10—100facher Überschuß von Chlorionen stört nicht, ebenso stören nicht Ca^{2+}, Ba^{2+}, Mg^{2+} und SO_4^{2-}. — Für die *Analyse von Mineralproben* wird folgende Arbeitsweise angegeben: 1 g der Probe behandelt man unter Erwärmen und öfterem Umschütteln etwa 30 min mit 30 ml Königswasser. Die heiße Lösung macht man mit 2 n Natronlauge schwach alkalisch, filtriert in einen 200 ml-Meßkolben und füllt auf. Man nimmt 50 ml ab und titriert wie üblich potentiometrisch mit Quecksilber(II)-nitratlösung. Die Methode ist so genau wie die gravimetrische Bestimmung. Eine Analyse dauert etwa 1,5—2 Std.

[1] Ž. anal. Chim. **14**, 87—90 (1959) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Staatl. Univ. Rostov (UdSSR). — [2] Ž. prikl. Chim. **2**, 134, 467 (1929); **10**, 1303 (1937); **11**, 692 (1938). K. Hertzog

Vanadium. *Ein einfacher Nachweis von Vanadium(V)* läßt sich nach P. Szarvas und Z. Jarabin[1] auf die früher[2] beschriebene Farbreaktion mit Rutin (Quercetin-3-rutinosid) gründen. — *Ausführung.* 1 ml der zu untersuchenden Lösung wird mit 1 ml 0,5%iger Rutinlösung in Methanol und 3 ml 82%iger Phosphorsäurelösung versetzt. Es erscheint eine orangerote Farbe. Auf diese Weise lassen sich 18 μg Vanadium(V) je Milliliter nachweisen. Versetzt man die Untersuchungslösung vor der Zugabe des Rutins und der Phosphorsäure mit 1 ml 10%iger, 1—2 Monate alter Ammoniumperoxydisulfatlösung, so sind noch 0,3 μg Vanadium(V) je Milliliter nachweisbar. Mit frisch bereiteter Ammoniumperoxydisulfatlösung gelingt der Nachweis dieser kleinen Menge nicht. — Der Nachweis von 1 μg Vanadium(V) je Milliliter wird durch zahlreiche Metallionen selbst in 1000facher Konzentration nicht beeinträchtigt, jedoch stören mehr als 100 μg Fe^{II} oder Fe^{III}, 15 μg Ti^{IV}, 40 μg Ce^{IV}, 250 μg MnO_4^--Ion und 180 μg Cr^{III}, letzteres durch die Eigenfarbe. Die störende Wirkung kann leicht ausgeschaltet werden, im Falle von Fe^{II} und Fe^{III} durch 2 ml 5%ige ÄDTA-Lösung, bei Ti^{IV} durch 2 ml 3%ige Natriumfluoridlösung, bei Ce^{IV}- und MnO_4^--Ionen durch 1—2 Tr. Wasserstoffperoxydlösung, jeweils durch Zusatz zu zu untersuchenden (sauren) Lösung. Dann ist 1 μg Vanadium(V) neben 1 mg dieser Ionen im Milliliter nachweisbar.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **20**, 330—331 (1959). Univ. Debrecen (Ungarn). — [2] Szarvas, P., Z. Jarabin u. L. Dede: Magyar Kémiai Folyóirat **63**, 151 (1957); vgl. diese Z. **161**, 366 (1958). R. Ellmer

S. L. Phillips und D. M. Kern[1] geben in Fortsetzung früherer Versuche[2] eine Vorschrift zur *coulometrischen Bestimmung von Vanadium(V)* durch Titration mit elektrolytisch bei konstantem Strom erzeugtem fünfwertigem Uran an: In 100 ml 0,03 m UO_2Cl_2-Lösung als Katholyt (20 cm^2-Platinkathode, durch Glasfritte und Agarbrücke von der Platindrahtanode in 0,5 m Natriumsulfatlösung getrennt),

die mit konz. Salzsäure auf p_H 1,5 gebracht und 15 min mit Stickstoff durchperlt ist, wird nach Zugabe der ebenfalls von Sauerstoff befreiten Vanadium(V)-Lösung (durch Oxydation von $VOSO_4$-Lösung mit Chlor gewonnen) mit 0,1—9 Milliamp. (für 0,014—2,5 mg V^V) 300—600 sec elektrolysiert. Der Endpunkt wird amperometrisch an zwei kleinen Platinnetzelektroden festgestellt, an denen eine Spannung von 0,25 V liegt. Zweckmäßig wird eine Vortitration ausgeführt und bei Annäherung an den Äquivalenzpunkt (Abfall des Diffusionsstroms an den Indicatorelektroden) mit kurzen Stromstößen titriert. Der Fehler der Analyse liegt bei $\pm$ 0,3%. Eisen(III) wird gleichfalls reduziert und mit dem gleichen Fehler miterfaßt. Die amperometrische Endpunktsanzeige versagt bei einem p_H-Wert der Lösung von 3,28. Empfohlen wird, den p_H-Wert nicht über 1,9 zu erhöhen.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **20**, 295—298 (1959). Dartmouth Coll. Hanover, N. H. (USA). — [2] Edwards, K. W., u. D. M. Kern: Analyt. Chemistry, **28**, 1876 (1956); vgl. diese Z. **157**, 444 (1957). K. Cruse

Über die Bestimmung von freiem Schwefelwasserstoff und HS^--Ion in den wäßrigen Lösungen von Alkalisulfiden berichten J.-A. Berger und J. Dauphin[1]. Wird durch Natriumsulfidlösungen ein Luftstrom geleitet, so ist das gesamte freie H_2S entfernt, wenn der p_H-Wert auf 9,3 gestiegen ist, was im allgemeinen in 30 min erreicht ist. Für die Analyse eines Gemenges von H_2S und NaHS ist das Durchleiten von Luft nicht notwendig, es genügt vielmehr eine jodometrische Bestimmung des Gesamtsulfids und die Messung des p_H-Wertes. Aus den beiden Gleichungen $(SH^-) + (H_2S) = z$ (Gesamtkonzentration an Sulfid) und $(SH^-)\cdot(H^+)/(H_2S) = K = 9 \cdot 10^{-8}$ kann der Gehalt an freiem und gebundenem H_2S berechnet werden. Andere Ionen, wie sie z. B. in Mineralwässern vorliegen, können durch Pufferwirkung stören.

[1] Bull. Soc. chim. France **1959**, 618—619. Fac. Méd. Pharmac., Clermont-Ferrand (Frankreich). G. Denk

Zur Mikrotitration von Sulfationen mit Bariumrhodizonat als Phasengrenzindicator wird nach E. Minami und K. Watanuki[1] eine saure Probe mit etwa 5—100 mg SO_4^{2-}/l mittels Ammoniaklösung gegen p-Nitrophenol auf p_H 4 eingestellt. Sodann fügt man eine bekannte Menge (2—5 ml) 0,005 m $BaCl_2$-Lösung zu und läßt 15 min stehen. Nun versetzt man mit 1—2 ml eines Gemisches aus Nitrobenzol und Isoamylalkohol (1 : 5) und mit 0,5 ml wäßriger Natriumrhodizonatlösung (1 mg/ml). Darauf wird mit 0,005 m (oder 0,0025 m) Schwefelsäure titriert, bis die rote Bariumrhodizonatfärbung in der Phasengrenzschicht verschwindet. Der Farbumschlag ist scharf. 3 μg Barium sind so noch nachweisbar. Natriumrhodizonat ist unter den gegebenen Bedingungen farblos. Mit dieser Methode sind 5 mg SO_4^{2-}/l mit einem Fehler von unter 4% bestimmbar. Verwendung von Aceton an Stelle von wäßrigen Lösungen erlaubt eine noch höhere Genauigkeit. Ca, Mg und Al stören nicht; Fe^{3+} und Pb bilden mit Rhodizonsäure gefärbte Verbindungen, lassen sich jedoch durch Ionenaustausch entfernen.

[1] Jap. Analyst **8**, 175—179 (1959) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass.) Univ. Tokyo (Japan). E. Bankmann

Zur colorimetrischen Bestimmung des Molybdäns als Rhodanidkomplex hat B. I. Nabivanec[1] vergleichende Untersuchungen unter Verwendung verschiedener Reduktionsmittel ($SnCl_2$, KJ, Thioharnstoff, Ascorbinsäure) und bei verschiedenem Säuregehalt angestellt. Die Stabilität des farbigen Komplexes ist in schwefelsaurer Lösung größer als in salzsaurer. Die Lösung kann je nach der Art des verwendeten Reduktionsmittels 1—7 n an Schwefelsäure sein. Die Färbung des Komplexes folgt bei allen Reduktionsmitteln bei optimalem Säuregrad in den Grenzen von

25—500 μg Mo/25 ml Lösung dem Lambert-Beerschen Gesetz. Ohne vorherige Extraktion werden noch 5 μg Mo/25 ml erfaßt. Bei der Verwendung von $SnCl_2$ beruht die Schwächung der Färbung des Mo-Komplexes auf der teilweisen Weiterreduktion zu niederen Mo-Verbindungen. Bei Gegenwart von Fe oder Cu tritt eine Verstärkung der Farbintensität auf, die mit der Bildung eines Mo-Fe(Cu)-Rhodanidkomplexes erklärt wird. Die größte Intensitätssteigerung ergibt sich beim Verhältnis Mo:Fe(Cu) = 1:1. Es werden 2 Methoden zur Bestimmung von Mo in WO_3 und in Stählen angegeben. Im ersten Fall wird mit Thioharnstoff, im zweiten mit Ascorbinsäure reduziert. — *1. Bestimmung von Molybdän in Wolfram(VI)-oxyd.* Etwa 0,1 g WO_3 löst man unter Erwärmen in einem kleinen Überschuß Alkali, kühlt ab und füllt im Meßkolben auf 25 ml auf. Man nimmt etwa 6,5 ml ab (entsprechend etwa 25 mg W), versetzt mit 1 g Citronensäure, 0,5 g Thioharnstoff, 0,5 ml 2%iger $CuSO_4 \cdot 5H_2O$-Lösung, verdünnt mit etwas Wasser und schüttelt bis zur vollständigen Lösung des Thioharnstoffs ohne zu erwärmen. Dann versetzt man mit 2 ml 4 n Ammoniumrhodanidlösung sowie 3,5 ml 1:1 verd. Schwefelsäure, füllt im Meßkolben auf 25 ml auf und colorimetriert nach 15 bis 20 min bei 465 mμ in einer 1 cm-Küvette. — *2. Bestimmung von Molybdän in Gegenwart von Eisen (Bestimmung im Stahl).* Fe beschleunigt die Mo-Reduktion mit Ascorbinsäure, wenn ein etwa 5facher Überschuß an Fe vorhanden ist. Man löst 0,05—0,5 g der Probe in 5—10 ml eines Gemisches aus 750 ml Wasser, 230 ml konz. Schwefelsäure und 350 ml konz. Salzsäure und entfernt unter mäßigem Erwärmen die Stickoxyde. Man kühlt ab, versetzt mit Ammoniak bis zur beginnenden Trübung, die man mit einigen Tropfen 0,1 n Schwefelsäure wieder beseitigt, und füllt im Meßkolben auf 25 oder 50 ml auf. Zur Bestimmung nimmt man eine 25 bis 500 μg Mo entsprechende Menge Lösung ab, versetzt mit 5 ml frisch hergestellter 10%iger Ascorbinsäurelösung, 1,5 ml 1:1 verd. Schwefelsäure, 2 ml 4 n Ammoniumrhodanidlösung, füllt auf 25 ml auf und colorimetriert nach 15—20 min.

[1] Ukrain. chim. Ž. **24**, 635—645 (1958) [Ukrainisch]. Inst. allg. anorg. Chem., Akad. Wiss. Ukrain SSR. H. Nieswand

Halogene. *Zur spektralphotometrischen Bestimmung von elementarem Chlor* löst Z. Spurný[1] das zu bestimmende Chlor in einem organischen Lösungsmittel und mißt die UV-Absorption der resultierenden Lösung. In *Tetrachlorkohlenstoff* liegt das Absorptionsmaximum bei 335 mμ, die untere Bestimmungsgrenze bei etwa 1 μg Chlor/ml. Das Beersche Gesetz wird befolgt. An Stelle von Tetrachlorkohlenstoff können auch *Chloroform, Trichloräthylen, Tetrachloräthylen, Aceton* u. a. verwendet werden; jedoch ist das Verfahren dann weniger empfindlich. Verf. hat das Verfahren zur direkten Bestimmung des bei der Röntgenbestrahlung von Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff entstehenden freien Chlors benutzt.

[1] Nature (London) **183**, 1390 (1959). Inst. Nuclear Res., Czechoslov. Acad. Sci., Prag (ČSR). H. Hartkamp

H. Ballczo und L. Hainberger[1] beschreiben folgende einfache Methode, um eine quantitative *Bestimmung von Chlorid, Bromid und Jodid* in einem einzigen Tropfen (0,001—0,05 ml) durchführen zu können. Ein bei 80° C getrocknetes Silberoxalatpapier (siehe unten) hält man kurz in Wasserdampf und läßt es von direkter Belichtung geschützt an der Luft liegen, um es so auf seinen normalen Feuchtigkeitsgehalt zu bringen. Dann werden 10—60 μl Probe durch Aufsetzen der Pipette auf das Reagenspapier aufgetragen; an der Außenseite der Pipette darf keine Flüssigkeit aufsteigen. Nach abermaligem Trocknen bei 80° C und Wiederherstellung des normalen Feuchtigkeitsgehaltes wird aus derselben Pipette mit etwas mehr als dem ursprünglichen Probevolumen an dest.

Wasser nachgewaschen. Nun wird wieder getrocknet und das Filter in der Längsachse der imprägnierten elliptischen Fläche halbiert. Eine Hälfte des Filters zieht man 3—4mal durch eine 10%ige Lösung von Ammoniumcarbonat, um Silberoxalat und Silberchlorid zu lösen, wäscht mit dest. Wasser und trocknet. Die andere Hälfte wird in 2 n Salpetersäure getaucht, ebenfalls mit dest. Wasser gewaschen und getrocknet. Danach bringt man beide Hälften in den Entwickler (siehe unten), wäscht mit Wasser aus und trocknet. Auf der ersten Filterhälfte können die dem Jodid und Bromid entsprechenden Zonen ausgewertet werden. Die zweite Hälfte dient zur Ermittlung des Jodidgehaltes sowie der Summe von Bromid und Chlorid. Man kann jedoch die eine Filterhälfte, statt sie mit Ammoniumcarbonatlösung zu waschen, nach kurzem Tränken mit Sensibilisatorlösung (siehe unten) dem Tageslicht aussetzen. Dadurch erreicht man nicht nur eine viel klarere und bessere Unterscheidung der Zonen des Silberbromids und des Silberchlorids, sondern gewinnt auch noch die Möglichkeit der direkten Bestimmung der gesamten, ursprünglich mit 1 μval Silberoxalat imprägnierten Fläche, die für die Auswertung der Analyse als Bezugsfläche dient. Dem nicht umgesetzten Silberoxalat entspricht der äußerste, sehr scharf begrenzte, graubraune Ring. Aus dem Verhältnis dieser Flächeninhalte zu dem Inhalt der mit Silberoxalat imprägnierten Fläche sind die Absolutmengen der Halogenide im Probetropfen mit einer Genauigkeit von $\pm$ 10% relativ zu bestimmen. Mit Silberoxalat imprägniertes Filterpapier eignet sich auch dazu, trägerfreies, radioaktives Jod nach Zusatz einer berechenbaren Menge Jod auf eine dem Zählrohr entsprechende Papierfläche gleichmäßig zu verteilen und so einer fehlerfreien Messung zuzuführen. — *Silberoxalatpapier.* Man fällt eine bekannte Silbermenge mit Natriumoxalatlösung, wäscht den Niederschlag mit Wasser, löst mit 2 n Ammoniak vom Filter und füllt diese Lösung mit dem gleichen Lösungsmittel bis zu 0,01 n Ag auf. Jeweils 100 μl davon werden mittels Pipette auf Rundfilter aufgetragen und bei 80° C getrocknet. Zur Bestimmung der imprägnierten Fläche ist es notwendig, eine Reihe von Filtern mit K-Ni-Cyanid oder H_2S zu entwickeln, um die Fläche genau ausmessen und berechnen zu können. — *Entwickler.* Eine 10%ige wäßrige Lösung von K-Ni-Cyanid wird mit einer 1%igen alkoholischen Dimethylglyoximlösung vermischt (2:1). Die Lösung muß immer frisch bereitet werden. — *Sensibilisator.* Eine methanolische Lösung von Oxocarbocyaninjodäthylat (1:2000) wird vor Gebrauch mit dest. Wasser auf das 20fache verdünnt.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1959**, 466—472. Univ. Wien (Österreich).

Johanna Sepp

Verschiedene Modifikationen der Chlortitration nach Volhard werden von O. A. Ohlweiler, J. de Oliveira Meditsch und S. Kuperstein[1] kritisch untersucht. Als die genaueste Methode erwies sich die von M. A. Rosanoff und A. E. Hill[2], für Serienanalysen empfiehlt sich das rasch durchzuführende Verfahren B von E. H. Swift, G. M. Arcand, R. Lutwack und D. J. Meier[3], welches ebenso gute Werte liefert wie das von J. R. Caldwell und H. V. Moyer[4]. Hingegen befriedigt das Verfahren A von Swift und Mitarb.[3] nicht. — Bei den Versuchen werden jeweils 10 g einer 0,4 n NaCl-Lösung mit einer Wägebürette abgemessen, mit 10 ml Wasser, x ml 6 n Salpetersäure und unter Rühren ebenfalls aus einer Wägebürette mit 0,1 n Silbernitratlösung versetzt. — Bei dem Verfahren von Rosanoff und Hill[2] werden 6 ml Salpetersäure verwendet. Nach Zugabe eines Überschusses von 2—5 g $AgNO_3$-Lösung wird 5 min gerührt, durch Schl. & Sch. Blaubandfilter filtriert, 10mal mit je 10 ml Salpetersäure (1:99) gewaschen und 1 ml 40%ige Eisenammoniumalaunlösung zugegeben. Die Rücktitration erfolgt zunächst mit 0,1 n KSCN-Lösung, von der mit Hilfe einer Wägebürette so viel zugegeben wird, daß der Endpunkt noch nicht ganz erreicht ist. Anschließend wird mit einer 0,01 n

Kaliumrhodanidlösung aus einer 5 ml-Bürette titriert, bis die rote Farbe 1 min bestehen bleibt. — Nach CALDWELL und MOYER[4] wird die Lösung ebenfalls mit 6 ml Salpetersäure und nach Zugabe überschüssiger Silbernitratlösung mit 3 ml Nitrobenzol und 1 ml 40%iger Eisenammoniumalaunlösung versetzt und kräftig geschüttelt. Die Rücktitration erfolgt wie vorher beschrieben. — Bei der Methode A von SWIFT und Mitarb.[3] werden 17 ml Salpetersäure, 10 ml 2 m Eisen(III)-nitratlösung, genau 1 ml 0,01 n KSCN-Lösung und dann 0,1 n $AgNO_3$-Lösung aus der Wägebürette bis nahe zum Umschlagspunkt hinzugefügt. Das Austitrieren erfolgt mit 0,01 n $AgNO_3$-Lösung aus der 5 ml-Bürette. — Schließlich werden bei dem Verfahren B der gleichen Verff.[3] ebenfalls 17 ml Salpetersäure, dann 1—2 g Überschuß an 0,1 n Silbernitratlösung und 10 ml Eisen(III)-nitratlösung zugegeben. Die Rücktitration wird wie bei den beiden ersten Verfahren durchgeführt.

[1] Chim. analytique **41**, 94—96 (1959). Escola de Engenharia, Pôrto Alegre (Brasilien). — [2] J. Amer. chem. Soc. **29**, 269 (1907); vgl. diese Z. **56**, 569 (1917); **60**, 367 (1921). — [3] Analyt. Chemistry **22**, 306 (1950); vgl. diese Z. **132**, 132 (1951). — [4] Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **7**, 38 (1935); vgl. diese Z. **105**, 56 (1936).

G. DENK

Zur Bestimmung von Chlorid im Konzentrationsbereich 10^{-6} bis 10^{-1} m Lösung geben H. V. MALMSTADT und J. D. WINEFORDNER[1] eine einfache, schnelle und doch genaue potentiometrische „Nullpunktsmethode" an. Ausgehend von dem Gedanken, daß die Potentialdifferenz einer Konzentrationskette zwischen zwei gleichen Elektroden bei gleicher Ionenstärke der Lösungen und daher vernachlässigbarem Diffusionspotential bei gleichen Konzentrationen des potentialbestimmenden Ions exakt Null ist, wird einfach eine Kette aus 2 Ag, AgCl-Elektroden verwendet, von denen eine in eine Bezugslösung bekannter Zusammensetzung taucht, die andere in die zu analysierende Lösung, der entweder solange Chlorid oder bei anfänglich bereits höherem Chloridgehalt Schwefelsäure zugefügt wird bis die Potentialdifferenz Null beträgt. Die gleiche ionale Konzentration wird durch einen Zusatz von Schwefelsäure (1 m) sichergestellt. Etwa vorhandene Asymmetriepotentiale werden im Eichversuch mit der gleichen Lösung in beiden Elektrodenräumen ermittelt und mittels einer Hilfsspannung kompensiert. Nacheichen ist erforderlich. Die Bezugslösung wird zweckmäßig dem Gehalt der zu analysierenden Lösung so angepaßt, daß ein Konzentrationsverhältnis von 10 nicht überschritten wird. Dann liegt der Fehler bei Titration von $2 \cdot 10^{-7}$ Mol Chlorid im Mittel bei 1,3%. Bei einem Konzentrationsverhältnis von 2 wird für $4 \cdot 10^{-6}$ Mol Chlorid ein Fehler von 0,7% festgestellt. Proben mit 0,1 ppm Chlorid lassen sich auf 0,002 ppm genau analysieren. Wesentlich ist, daß Temperaturunterschiede der Lösungen ausgeschaltet sind. Die Bezugslösung mit Elektrode wird daher mit Asbestdiaphragma in die zu analysierende Lösung eingetaucht.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **20**, 283—291 (1959). Univ. Urbana, Ill. (USA).

K. CRUSE

Ein spektralphotometrisches Verfahren zur Schnellbestimmung von Mangan beschreibt E. R. NIGHTINGALE jr.[1]. Mangan(II)-ionen werden in alkalischer Lösung in Gegenwart von Triäthanolamin mit Luftsauerstoff oxydiert, wobei ein grüngefärbter Mangan(III)-triäthanolaminkomplex entsteht. Das Absorptionsmaximum liegt bei 438 mμ. Die Färbung gehorcht dem Lambert-Beerschen Gesetz. Folgende Ionen sind ohne Einfluß: Sb^{III}, Sb^{V}, Bi^{III}, Bi^{V}, Cd^{II}, Cr^{II}, Cu^{II}, Fe^{II} Fe^{III}, Pb^{II}, Hg^{I}, Hg^{II}, Mo^{VI}, Ag^{I}, Tl^{I}, Sn^{II}, Sn^{IV}, Ti^{III}, Wo^{VI}, V^{IV} und Zn^{II}. Die Störung durch Kobalt und Nickel ist gering, während Chrom(III) abgetrennt werden muß. Der blaue Kupfer(II)-triäthanolaminkomplex absorbiert bei 438 mμ kaum. — *Ausführung.* Isooctan, das Methylcyclopentadienylmangan-tricarbonyl

enthält, wird durch UV-Bestrahlung zersetzt und das Mangan durch Kochen mit Salzsäure extrahiert. Die zu untersuchende Lösung mit 0,001—0,01 g Mangan(II) wird auf 25 ml eingeengt und mit 5 ml Triäthanolamin versetzt. Unter Rühren werden 10 ml 9 m Natronlauge und 1 ml 0,1 n Kaliumbromatlösung zugegeben. Enthält die Ausgangslösung mehr als 75 mÄq Säure, so muß mehr Natronlauge zugesetzt werden. Die Lösung wird zum Sieden erhitzt und dann 2 min Luft durchgeleitet. Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur werden 2 ml 2 m Natriumsulfitlösung zugegeben, und das Volumen der Lösung wird auf 50 ml ergänzt. Anschließend wird die Absorption bei 25° C ∓ 1° C bei 438 mμ gemessen. Die erhaltenen Ergebnisse sind im Vergleich mit flammenphotometrischen und maßanalytischen Methoden befriedigend. Der mittlere Fehler beträgt 0,5%. Die Untersuchungen ergeben die Existenz eines bisher noch nicht bekannten Mangan(III)-peroxydkomplexes.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 146—148 (1959). Ethyl Corp., Detroit, Mich. und Univ. Lincoln, Neb. (USA). H. Zimmer

Eisen. *1—10 mg Eisen(III) je Liter* lassen sich in wäßrigen Lösungen im p_H-Bereich 3,1—4,5 spektralphotometrisch nach Zugabe von *3-Hydroxy-1-phenyl-3-methyltriazin* durch Absorptionsmessung bei 625 mμ bestimmen, berichten H. K. L. Gupta und N. C. Sogani[1]. Noch 0,1 μg Eisen(III) lassen sich in 1 Tr. auf der Tüpfelplatte mit dem Reagens erkennen. Der gefärbte Komplex besitzt die Zusammensetzung FeR_3 (R = Reagens). Eisen(II) reagiert nicht unter Farbbildung. Ebenso stören nicht: bis zu 100 mg/l Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}, Al^{3+}, Fe^{2+}, Ca^{2+}; bis zu 50 mg/l Cu^{2+}; bis zu 20 mg/l Cr^{3+}; bis zu 10 mg/l MoO_4^{2-}, WO_4^{2-}. Zur Herstellung der Reagenslösung werden 0,2 g in 2 ml Alkohol gelöst und mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt.

[1] J. Indian. chem. Soc. **36**, 87—91 (1959). Gov. College, Ajmer (Indien). Klaus Brodersen

Die Anwendung von Ferron als Indicator bei der komplexometrischen Titration von Eisen(III) mit visueller und photometrischer Endpunktsbestimmung untersuchen S. Musha und K. Ogawa[1]. Der grüne Komplex aus Ferron (7-Jod-8-hydroxychinolin-5-sulfonsäure) und Fe^{III} (Molverhältnis 3 : 1) besitzt zwei Absorptionsmaxima bei 620 und 450 mμ. Titriert wird beim p_H-Wert 2,5 (Monochloracetatpuffer), der optimale Bereich ist 2,3—2,8. Bei visueller Festlegung des Endpunktes (Farbumschlag nach Gelb) ist die günstigste Eisenkonzentration 20—70 mg/100 ml wäßriger Lösung. Bei der photometrischen Titration erhält man die besten Ergebnisse mit 1—20 mg Fe/50 ml. Die Methode findet Verwendung bei der Bestimmung kleiner Fe^{III}-Gehalte in handelsüblichem Mohrschem Salz.

[1] Jap. Analyst **8**, 161—166 (1959) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. refer.) Univ. Osaka, Sakai (Japan). E. Bankmann

Die mikroheterometrische Palladiumbestimmung mit Nitron in rhodanidhaltiger Lösung[1] können M. Bobtelsky und J. Eisenstaedter[2] auch bei Anwesenheit großer Mengen fremder Metalle ausführen, wenn Maskierungsmittel zugesetzt werden. Es bildet sich in den Lösungen eine Fällung, die wahrscheinlich folgende Zusammensetzung besitzt: $[Pd(NT)_3]^{2+}$ $[Pd(SCN)_4]^{2-}$ (NT = Nitron). In 20 ml einer wäßrigen Lösung von ~ 0,5 mg Palladium lassen sich mit der Nitronlösung[1] die Palladiumbestimmungen auch bei Anwesenheit von Ba^{2+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Mn^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, UO_2^{2+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}, Al^{3+}, Sb^{3+}, Bi^{3+}, Hg^{2+}, Cu^{2+}, Th^{4+}, Ce^{3+} und ZrO^{2+} vornehmen, wenn 3—5 ml 1 n Natriumcitratlösung zugesetzt werden.

Bei Anwesenheit von Cd^{2+}, Pb^{2+} oder Tl^{+} muß $Na_5P_3O_{10}$ oder das analoge Kaliumpolyphosphat als Pulver zur Maskierung zugesetzt werden (etwa 1 ml).

[1] Bobtelsky, M., u. J. Eisenstaedter: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **20**, 316 (1959); vgl. diese Z. **172**, 119 (1960). — [2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **20**, 352—357 (1959). Hebrew Univ., Jerusalem (Israel). Klaus Brodersen

Die spektralphotometrische Bestimmung geringer Mengen Osmium wird von E. L. Steele und J. H. Yoe[1] im Anschluß an frühere Untersuchungen mit *1-Naphthylamin-3,5,7-trisulfonsäure*[2,3] erneut überprüft. Bei Verwendung der isomeren 1-Naphthylamin-4,6,8-trisulfonsäure und Einhaltung des optimalen Temperatur- und p_H-Wertes fallen die bisherigen Nachteile (z. B. 4 Std Farbentwicklung) weg. Das Element muß als Osmat (Os^{VI}) vorliegen. — *Arbeitsvorschrift.* Man pipettiert 5 ml einer $5 \cdot 10^{-4}$ m wäßrigen Reagenslösung (die Substanz ist mehrfach aus Wasser durch Zugabe von Isopropanol umkristallisiert) in ein 25 ml-Meßkölbchen zur Osmatlösung, bringt mit 0,1 n Salzsäure tropfenweise auf p_H 2,5—3 und erwärmt 45 min auf 40 ± 0,2° C. Danach werden 10 ml Pufferlösung von p_H 1 (nach Clark und Lubs, 97 ml 0,2 n HCl und 50 ml 0,2 n KCl auf 200 ml auffüllen) zugesetzt und bis zur Marke verdünnt. Die Messung der violetten Lösung erfolgt in 1 cm-Corexküvetten bei 555 mμ (Beckman DU, größte Empfindlichkeit, Spaltbreite etwa 0,035 mm) gegen einen Blindansatz. Die Eichkurve wird mit einer 100 ppm-Standardosmiumlösung (19,4 mg $K_2OsO_4 \cdot 2H_2O$ in 100 ml Wasser lösen) aufgestellt. Die Molarextinktion bei 555 mμ beträgt 29800. Das Beersche Gesetz ist im Bereich $5{,}2 \cdot 10^{-7}$ bis $3{,}4 \cdot 10^{-5}$ Mol/l (0,1—6,5 ppm Os) erfüllt. Die Genauigkeit in diesem Bereich ist ± 2%, die Standardabweichung bei zehnmaliger Wiederholung eines Ansatzes ± 0,3%. Ein Überschuß an Reagens hat keinen merklichen Einfluß; es liegt ein 2:1-Komplex vor. RuO_4^{2-}, Ru^{3+}, Rh^{3+}, Ir^{4+}, Pd^{2+}, Pt^{4+}, Al^{3+}, V^{2+} Cr^{3+}, Fe^{3+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Pb^{2+}, Mn^{2+}, Mg^{2+} und Hg_2^{2+} stören, so daß Osmium hier zuvor durch Salpetersäuredestillation als OsO_4 von den genannten Störungen abgetrennt werden muß. Das Destillat (Vorlage 0,05 n Kalilauge) wird wie beschrieben behandelt. Die Ergebnisse sind auch hier einwandfrei.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **20**, 205—211 (1959). Univ. Charlottesville, Va. (USA). — [2] Wingfield, H. C., u. J. H. Yoe: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **14**, 446 (1956); vgl. diese Z. **154**, 443 (1957). — [3] Steele, E. L., u. J. H. Yoe: Analyt. Chemistry **29**, 1622 (1957); vgl. diese Z. **162**, 438 (1958). E. Bankmann

Die amperometrische Titration kleiner Iridiummengen beschreiben N. K. Pšenicyn und N. A. Ezerskaja[1]. Die Titration kann mit Hydrochinon- oder Ascorbinsäurelösung erfolgen. Als Elektroden dienen eine mit 800—1000 U/min rotierende Platinelektrode (5—7 mm Länge, 0,5 mm ⌀) und eine gesättigte Kalomelelektrode. Die Titrationslösungen werden durch Lösen reinsten Hydrochinons bzw. Ascorbinsäure in bidest. Wasser in den Konzentrationen 0,025, 0,005 und 0,0005 n unter Zugabe von 2 ml Salzsäure auf 1 ml Lösung hergestellt. Die Hydrochinonlösungen sind 2—3 Wochen, die Ascorbinsäurelösungen 2—3 Tage titerbeständig. Die Ascorbinsäurelösungen dürfen nicht mit ÄDTA oder Ameisensäure stabilisiert werden. Der Titer der Hydrochinonlösungen wird mit Dichromat gegen Diphenylamin, der Titer der Ascorbinsäurelösungen mit Eisen(III)-salzlösung (gegen Rhodanid) oder amperometrisch mit einer Na_2IrCl_6-Standardlösung eingestellt. — *Titration mit Hydrochinon*: Die Titration erfolgt in salzsaurer (p_H 0,3 bis 3, gewöhnlich 1,5) 0,1 n NaCl-Lösung bei einer angelegten Spannung von + 0,55 V (gegen die gesätt. Kalomelelektr.). Die Titrationskurve hat dann die ⌊-Form. Es werden $1{,}5 \cdot 10^{-3}$ — $1 \cdot 10^{-5}$ mol/l Ir mit einem mittleren Fehler von 1—2% erfaßt. Rh, Pt, Pd, Cu, Ni, Pb, Se und Te stören die Bestimmung nicht, dagegen stören

Au^{III} und größere Mengen Ru^{IV}. Zur Beseitigung des Einflusses von Ru^{IV} behandelt man die Lösung mit Königswasser und dampft mit Salzsäure und NaCl zur Trockne ein. Ein 20—25facher Überschuß von Ru wird dann nicht mehr mittitriert. Fe^{III} wird mit Phosphorsäure maskiert und kann dann noch in 100fachem Überschuß vorliegen. — *Für die Titration mit Ascorbinsäure* gilt im Prinzip das gleiche wie bei der Titration mit Hydrochinon, man arbeitet bei 0,4—0,5 V, der mittlere Fehler beträgt 1—5%, bei kleineren Ir-Mengen ($1 \cdot 10^{-5}$ mol/l) 10—15%. Gold stört die Bestimmung, der Einfluß von Ru^{IV} wird wie oben beseitigt, es kann dann sogar in 50fachem Überschuß vorliegen. Fe^{III} wird ebenfalls mit H_3PO_4 gebunden.

[1] Ž. anal. Chim. **14**, 81—86 (1959) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Inst. allg. u. anorg. Chem., Akad. Wiss. UdSSR, Moskau. K. Hertzog

---

III. Analyse organischer Stoffe

1. Elementaranalyse

Organische Elementaranalyse durch nasse Oxydation. A. P. Terent'ev und B. M. Luskina[1] oxydieren organische Substanzen in konz. Schwefelsäure mit wäßriger Chromsäurelösung bei 150—160° C, leiten die Verbrennungsprodukte im O_2-Strom über erhitztes Chromoxyd, absorbieren und wägen aus. Die Methode erlaubt die gleichzeitige Bestimmung von C, N, Halogenen und anorganischen Bestandteilen; H, S und Cr können nicht bestimmt werden. — *Arbeitsweise. C-Bestimmung.* Man bringt in den Reaktionskolben 10 ml konz. Schwefelsäure und läßt reinen Sauerstoff mit einer Geschwindigkeit von 50—60 ml/min durch die Apparatur strömen. Man gibt die Einwaage in den Kolben, erhitzt im Bad auf 150—160° C und läßt 1—2 ml Chromsäurelösung langsam eintropfen. Die gasförmigen Produkte (CO_2, CO, CH_3COOH usw.) gehen durch ein 200 mm langes und 10—12 mm weites, auf 700—750° C erhitztes Quarzrohr mit Chromoxyd auf Bimssteinträger. An das Quarzrohr schließen sich Absorptionsgefäße mit essigsaurer Hydrazinhydratlösung (p_H 6), konz. Schwefelsäure, Anhydron und 2 Gefäße mit Ascarit + Anhydron an. Eine Oxydation dauert etwa 30 min. Vorhandenes Chlor geht als Chromylchlorid über und wird am Kontakt, teilweise auch schon vorher durch Wasserdampf zersetzt. Aus bromhaltigen Verbindungen wird Br_2 frei gemacht. Die Halogene werden in der essigsauren Hydrazinhydratlösung absorbiert und nach Volhard titriert. Bei der gleichzeitigen Bestimmung von C, Halogen und N verfährt man in der eben beschriebenen Weise und bestimmt in der schwefelsauren Oxydationslösung N nach Kjeldahl. Es kann N so nicht nur in Aminen, Nitrilen, Pyrrolidon- und Indolderivaten, sondern auch in Verbindungen bestimmt werden, die die Gruppierungen $-NO_2$, -NH-NH- u. a. enthalten. Bei Gegenwart von Metallen können diese nach der Reduktion des Chroms mit Äthanol in der schwefelsauren Lösung bestimmt werden. Zur Eisenbestimmung behandelt man die Lösung mit Na_2S-Lösung, vertreibt H_2S und titriert Fe^{II} mit Dichromat gegen Diphenylamin. Kupfer aus Cu-Komplexverbindungen wird in der Oxydationslösung nach der Kjeldahlbestimmung jodometrisch bestimmt. Bei der Oxydation Siliciumorganischer Verbindungen hinterbleibt das SiO_2 als Gel. Es wird mit 2%iger Gelatinelösung niedergeschlagen, durch einen Filtertiegel abgesaugt, geglüht und gewogen. Bei Verwendung von Papierfiltern wird viel Chromsäure adsorbiert, und längeres Waschen mit heißer Salzsäure ist erforderlich. Leicht hydrolysierbare Stoffe werden zusammen mit wasserfreiem Na_2SO_4 unter einem trockenen N_2-Strom eingewogen. Das Natriumsulfat stört die Bestimmung nicht, es kann auch als Verdünnungsmittel für Stoffe genommen werden, die beim Eintragen in konz. Schwefelsäure

leicht gasförmige Produkte abgeben, z. B. Hydrochloride. Die mitgeteilten Ergebnisse stimmen mit den theoretischen Werten gut überein.

[1] Ž. anal. Chim. **14**, 112—117 (1959) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Staatl. Lomonosov-Univ. Moskau. H. Nieswand

Acetylenischer Wasserstoff läßt sich nach Reaktion mit Silberperchlorat in nichtwäßrigen Lösungsmitteln nach L. Barnes jr.[1] als Perchlorsäure durch Titration mit einem Amin bestimmen. — *Arbeitsweise.* Zu 10 ml einer 1 m methanolischen Silberperchloratlösung (104 g in 500 ml wasserfreiem Methanol gelöst; in Polyäthylenflaschen aufzubewahren) gibt man in einem 50 ml-Becherglas 3 Tr. Thymolblauindicatorlösung (0,1 g Thymolblau und 0,025 g Alphazurin in 100 ml Methanol gelöst). Man neutralisiert etwa vorhandene freie Perchlorsäure mit 0,1 n Amin-Lösung bis zum grünen Umschlag des Indicators (12,15 g Tris[hydroxymethyl]aminomethan werden unter mechanischem Rühren in Methanol gelöst, auf 1 l aufgefüllt und filtriert; zur Einstellung werden 40 ml mit 200 ml Wasser verdünnt und mit wäßriger Säure gegen Methylrot titriert). In einen 250 ml-Erlenmeyer-Kolben, der 5—10 ml neutralisiertes Methanol und 5—10 Tr. des Indicators enthält, wägt man genau 1—3 m-Äquivalente der acetylenischen Wasserstoffverbindung ein. Dann gibt man die neutralisierte Silberperchloratlösung zu und titriert die frei gewordene Perchlorsäure mit Amin-Lösung zum grünen Endpunkt. Enthält die zu untersuchende Lösung starke Säuren (Indicator rot), so muß vor dem Silberperchloratzusatz neutralisiert werden. Bei schwachen Säuren wird nicht neutralisiert, aber der Methanolzusatz wird auf 50 ml erhöht. Bei Gegenwart starker Basen (Indicator blau) neutralisiert man mit 0,1 n Perchlorsäure (8,5 ml 72%ige Perchlorsäure werden mit Methanol auf 1 l verdünnt; Einstellung mit obiger Aminlösung). Hierbei ist der Indicatorumschlag von Blau nach Rot. Dann wird wieder Silberperchloratlösung zugegeben und wie oben titriert. — Die Ergebnisse der aufgeführten Beispiele stimmen mit den in wäßrigen Lösungen bestimmten gut überein.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 405—408 (1959). Air Reduction Co., Inc., Murray Hill, N. J. (USA). B. Rossmann

Halbmikrobestimmung von Deuterium in Stoffen, die etwa 100 Atomprozent Deuterium enthalten. Nach A. I. Šatenštejn und Ju. I. Antončik[1] wird die entsprechende organische Substanz bei 700° C im O_2-Strom über CuO verbrannt, die Verbrennungsprodukte werden über metallischem Ca aufgefangen und das entstandene D_2O wird abdestilliert. Mit einem System von geeichten Mikroschwimmern wird in den 0,2—0,3 ml gebildeten D_2O die Dichte bestimmt und daraus nach angegebenen Formeln der D_2-Gehalt errechnet. Die Quarzapparatur ist im Original abgebildet und beschrieben. Die Bestimmung erfolgt mit einer Genauigkeit von 0,05 At.-%. Entsprechend kann auch ND_3, Deuteroammoniak (aus Mg_3N_2 und D_2O), analysiert werden.

[1] Ž. anal. Chim. **14**, 100—103 (1959) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Physikal.-Chem. L. Ja. Karpov-Inst. Moskau. K. Hertzog

Stickstoff, Phosphor. X. Bilger und G. Mangeney[1] beschreiben eine leicht selbst anzufertigende *Halbmikroapparatur zur nassen Veraschung für die Stickstoff- und Phosphorbestimmung.* Auf einen Mikrobrenner *1* mit Schornstein wird ein Reagensglas *2* von 200 mm Länge mit einem Neigungswinkel von 60° aufgesetzt, das am oberen Ende ein 30 mm langes, 8 mm breites nach unten um 70° geneigtes Ansatzrohr trägt. Das Reagensglas wird mit einer Glasrohrkugel verschlossen, die an drei Seiten abgeplattet ist. Durch die Rohransatzöffnungen der Kugel wird

ein bis auf den Boden des Reagensglases reichender unten abgeplatteter dünner Glasstab *3* geführt, um gleichmäßiges Sieden zu gewährleisten. Das seitliche Ansatzrohr des Reagensglases wird in ein Glasrohr von 70—100 mm Länge geführt, dessen Ende in eine von mehreren Öffnungen eines weiteren Rohres paßt, in dessen Mitte eine Ableitung angebracht ist, die in eine Saugflasche mündet. Mit dieser Hilfe lassen sich die sauren Dämpfe bei der Verbrennung durch leichtes Ansaugen ableiten. Es können auf diese Weise eine ganze Anzahl Verbrennungsröhren gleichzeitig belüftet werden. Bei schäumenden Substanzen wird eine halbstündige Erhitzung ohne Katalysator empfohlen. Erst dann soll dieser zugesetzt werden (Abb. 1).

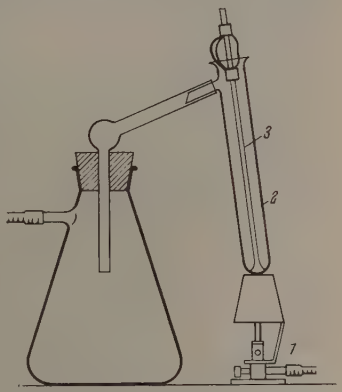


Abb. 1. Halbmikroapparatur zur nassen Veraschung für die Stickstoff- und Phosphorbestimmung nach BILGER und MANGENEY

[1] Bull. Soc. chim. France **1958**, 1539 bis 1540. Lab. Central Rech., Saint-Denis/Seine (Frankreich). B. ROSSMANN

Zur Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl in einigen heterocyclischen Verbindungen empfehlen I. ČEPČIANSKY und L. CHROMCOVÁ[1] ein neues wirksames Mineralisierungsgemisch (siehe unten). Mittels dieses Gemisches kann der Stickstoffgehalt in *Isatin* und seinen Derivaten, in *Carbazol* und in *2-Phenylcinchoninsäure* bestimmt werden; bei Kjeldahlisierung von *Benztriazol*, *1-Phenylbenztriazol* und *2-Phenylbenztriazol* sowie in deren Substitutionsprodukten wird dagegen nur ein Drittel des gesamten heterocyclisch gebundenen Stickstoffs erfaßt. Zwei Drittel des Stickstoffs entweichen elementar[2]. — *Mineralisierungsgemisch.* Das Gemisch von 3 Vol.-Teilen 96%iger Schwefelsäure und von 1 Vol.-Teil 65%iger Phosphorsäure wird in zwei gleiche Teile zerteilt; in die erste Hälfte wird krist. Kupfersulfat $CuSO_4$ (1 g je 100 ml Säurengemisch), in die zweite pulverisiertes metallisches Selen (1 g je 100 ml Säurengemisch) gegeben. Die beiden Teile werden getrennt bis zur vollkommenen Auflösung von Selen bzw. von $CuSO_4$ erwärmt. Nach dem Abkühlen vereinigt man sie und erwärmt die erhaltene Mischung wieder bis zum Sieden (für 0,1—0,15 g der zu untersuchenden Probe benutzt man 15—22 ml des Mineralisierungsgemisches).

[1] Chem. Průmysl **9**, 188—190 (1959) [Slowakisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Chem. rechnol. Hochsch., Pardubice (ČSR). — [2] ZINNEKE, F.: Angew. Chem. **64**, 220 (1952); vgl. diese Z. **140**, 299 (1953). M. HŘIVNÁČ

Untersuchungen zur Aufklärung der Reaktionen, welche bei der Aminostickstoffbestimmung anomale Resultate verursachen, werden von G. KAINZ und H. HUBER[1] im Anschluß an frühere Arbeiten[2] durchgeführt. Bei der Aminogruppenbestimmung nach der von D. D. VAN SLYKE[3] vorgeschlagenen Methode wird auch von anderen Gruppen (z. B. Oximen, Phenolen, Indolen) ein Gas entwickelt, welches aus unterschiedlichen Mengen Stickstoff und Distickstoffoxyd besteht. Verff. zeigen am Beispiel der Oxime, daß mindestens 1 Mol Gas abgespalten wird, ohne daß eine Aminogruppe vorhanden wäre. Das Gas besteht nach der gaschromatographischen Analyse überwiegend aus N_2O neben wenig N_2. Die experimentell gestützte Erklärung der Verff. ist, daß bei Einwirkung von HNO_2 auf ein Oxim ein

Nitrimin entsteht, das in wäßriger Lösung unbeständig ist und zur Carbonylverbindung und Nitramid hydrolysiert wird. Nitramid ist unter den Bedingungen der Aminostickstoffbestimmung ebenfalls unbeständig und zerfällt augenblicklich in N_2O. Weiter wird gezeigt, daß die Reaktionsfolge, die zur N_2-Bildung führt und deren Zwischenprodukte derzeit noch ungeklärt sind, eine Konkurrenzreaktion zur N_2O-liefernden Reaktion darstellt. Bei Ermittlung der Temperaturabhängigkeit der Reaktion Oxim/HNO_2 ergab sich, daß außer der besprochenen Hauptreaktion, die bei 20° C abläuft, bei höherer Temperatur noch Nebenreaktionen auftreten, die Bruchteile eines Mols Gas ($N_2 + N_2O$) liefern. Auch für diese Nebenreaktionen werden Reaktionswege wahrscheinlich gemacht.

In Fortsetzung ihrer obigen Arbeit untersuchen G. Kainz und H. Huber[4] die *Reaktionen von Lactamen mit salpetriger Säure.* Als Umsetzungsprodukt der NH-CO-Gruppierung mit HNO_2 werden durch gaschromatographische Analyse N_2, N_2O und CO_2 ermittelt. Verff. nehmen an, daß zunächst eine N-Nitrosoverbindung entsteht, die sich in gewissen Fällen zur isomeren Diazoverbindung umlagern kann. Diese ist unbeständig und spaltet schon bei Zimmertemperatur Stickstoff ab. Zu dieser Umsetzung sind nur gewisse Verbindungen mit NH-CO-Gruppierung befähigt, und zwar vor allem die *5- und 6gliedrigen Heterocyclen mit Lactamgruppe*; geradkettige aliphatische Verbindungen mit NH-CO-Gruppierung geben diese Reaktion nicht. Diese Deutung steht in Übereinstimmung mit den bisher empirisch festgestellten Befunden.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1959**, 337—345. Univ. Wien (Österreich). — [2] Kainz, G., u. H. Huber: Mikrochim. Acta **1959**, 51; vgl. diese Z. **171**, 226 (1959). — [3] J. biol. Chemistry **9**, 185 (1911); vgl. diese Z. **52**, 254 (1913). — [4] Mikrochim. Acta (Wien) **1959**, 563—571. H. Garschagen

Eine mikroanalytische Schnellmethode zur gleichzeitigen Bestimmung von Phosphor und Halogenen in organischen Verbindungen hat W. Merz[1] ausgearbeitet. Die Probe wird in einem mit Sauerstoff gefüllten Kolben unter Zusatz von Filterpapier nach W. Schöniger[2] verbrannt. Hierbei bilden sich neben Orthophosphorsäure auch Pyro- und Metaphosphorsäure. Diese werden nach Hydrolyse zur Orthosäure photometrisch nach der Molybdänblaumethode bestimmt. Gleichzeitig vorhandene Halogene werden nach Vieböck[3] (Chlor und Brom) bzw. nach Leipert[4] (Jod) titriert. Die Fehlerbreite der Bestimmung beträgt $\pm$ 0,2%. Die Methode ist für feste Substanzen und für Flüssigkeiten mit einem Siedepunkt über 100° C anwendbar. Bei der photometrischen Phosphorbestimmung ist das Beersche Gesetz bis 1,3 mg erfüllt. — *Arbeitsweise.* Zur Verbrennung dient ein 250- oder 300 ml-Erlenmeyer-Kolben mit Schliffstopfen, in den ein Platindrahtnetz mit einem 50—75 mm langen Platindraht als Stiel eingeschmolzen ist. 3—8 mg feste Substanz werden in ein Filterpapier (Schl. & Sch. 589 oder qualitatives Filterpapier Nr. 1575) eingewickelt. Flüssigkeiten werden in eine Capillare eingebracht und unmittelbar vor der Verbrennung im Papierpaket zerdrückt. Als Absorptionslösung verwendet man bei halogenfreien Phosphorverbindungen 10 ml dest. Wasser + 1 ml 2 n Schwefelsäure; bei der gleichzeitigen Bestimmung von Phosphor und Halogenen verwendet man 10 ml dest. Wasser und 1 ml 2 n Kalilauge. Hierauf bläst man in den Kolben kurze Zeit Sauerstoff ein, entzündet den frei herausstehenden Streifen des Papierpakets und verschließt sofort den Kolben. Nach vollständiger Absorption der Verbrennungsgase führt man den Kolbeninhalt in einen 50 ml-Meßkolben über und füllt mit dest. Wasser auf. Für die Phosphorbestimmung werden 20 ml und für die Halogenbestimmung 25 ml verwendet. Zur *Chlor- und Brombestimmung* setzt man 3 Tr. Perhydrol hinzu, neutralisiert genau, gibt 10 ml einer neutralisierten, kalt gesättigten Quecksilberoxycyanidlösung hinzu und titriert die

in Freiheit gesetzten OH-Ionen mit 0,01 n Schwefelsäure (Indicator: 0,1%ige methanolische Lösung von Methylrot und Methylenblau). Für die *Bestimmung von Jod* wird die alkalische Lösung mit 10 ml Brom-Eisessiglösung versetzt (1000 ml Eisessig + 100 Kaliumacetat + 4 ml Brom) und nach Zerstörung des überschüssigen Broms mit Ameisensäure, Ansäuern mit 4 ml 2 n Schwefelsäure und Zugabe von Kaliumjodid jodometrisch bestimmt. Zur *Phosphorbestimmung* werden die vorhin entnommenen 20 ml mit 2 ml 2 n Schwefelsäure angesäuert und 20 min zum Kochen erhitzt. Bei der Analyse besonders N-reicher Verbindungen wird die saure Lösung bis zum Auftreten von SO_3-Dämpfen erhitzt. Gegebenenfalls sind einige Tropfen Perhydrol zuzugeben. Man spült dann die Lösung in einen 100 ml-Meßkolben, neutralisiert mit gesättigter Sodalösung gegen Phenolphthalein und versetzt mit 5 ml Molybdänreagens (100 ml 5%ige Ammoniummolybdatlösung + 100 ml 10 n Schwefelsäure). Nach 15 min Wartezeit werden 0,5 ml Reduktionslösung zugesetzt (0,5 g Methyl-p-amido-phenolsulfat [Photorex] + 195 ml 15%ige Natriumhydrogensulfitlösung + 5 ml 20%ige Natriumsulfitlösung) und nach weiteren 15—30 min die Reduktion mit 20 ml Natriumacetatlösung gestoppt (340 g Natriumacetattrihydrat + 1000 ml Wasser). Man füllt auf 100 ml auf und mißt die Extinktion der Lösung innerhalb 1 Std.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1959**, 456—465. Bad. Anilin- & Sodafabrik A.G., Ludwigshafen/Rhein. — [2] Mikrochim. Acta (Wien) **1955**, 123; **1956**, 869; vgl. diese Z. **150**, 306 (1956); **154**, 158 (1957). — [3] Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 496 (1932); vgl. diese Z. **99**, 156 (1934). — [4] Biochem. Z. **261**, 436 (1933); vgl. diese Z. **97**, 368 (1934). G. Kainz

Zur direkten Sauerstoffbestimmung bei der Mikroelementaranalyse stellen M. O. Koršun und E. A. Bondarevskaja[1] fest, daß bei der thermischen Zersetzung der organischen Substanzen in einem Quarztestglas in einer leeren Quarzröhre im reinen Stickstoffstrom eine fast quantitative Zersetzung der Probe stattfindet. Bis zu 90% des Sauerstoffs werden als H_2O, CO und CO_2 erfaßt. Die Zersetzungstemperatur beträgt 1150° C. Die vorhergehende Pyrolyse erleichtert beträchtlich die quantitative Bildung von Kohlenmonoxyd. Deshalb kann die Länge der Kontaktschicht (Ruß) von 16—20 cm auf 5 cm verkürzt werden und das Verbrennungsrohr kann statt 50 cm 30 cm lang sein. Bei der Verwendung von platiniertem Ruß als Kontakt kann die Verbrennungstemperatur auf 900° C gesenkt werden.

[1] Ž. anal. Chim. **14**, 123—127 (1959) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Inst. f. Elementorgan. Verbindungen, Akad. Wiss. UdSSR, Moskau. K. Hertzog

Halogene. *Mit dem Nachweis und der Identifizierung von Halogenen in organischen Verbindungen* befaßt sich E. E. Gansel[1]. Die Probe wird mit einem Gemisch von Zink und Lithiumcarbonat aufgeschlossen (vgl. auch C. L. Wilson[2]), wobei das organisch gebundene Halogen in Halogenid übergeführt wird. Der Nachweis des Halogenids erfolgt in üblicher Weise. — *Arbeitsweise.* 3—5 mg der organischen Probe werden in ein Schmelzröhrchen gegeben und mit etwa 25 mg eines Gemisches von Zinkstaub und Lithiumcarbonat (1 : 1) vermischt. Man überschichtet mit 50 mg dieses Gemisches und schließt mit einem Glaswollepfropfen ab. Dann gibt man 0,5 ml Äther hinzu, um den Sauerstoff aus dem Röhrchen zu verdrängen. Das Röhrchen wird sodann 1—2 min mit einer Sauerstoffgebläseflamme von oben nach unten erhitzt. Man wirft das glühende Röhrchen in eisgekühltes Wasser, wobei das Röhrchen zerspringt. Hierauf filtriert man von ungelöstem Lithiumcarbonat ab, wäscht mit Wasser nach und bestimmt *Chlorid, Bromid* bzw. *Jodid* in üblicher Weise.

[1] Microchemic. J. **3**, 91—95 (1959). Ansco, Division of GAF, Binghamton, New York (USA). — [2] Analyst **63**, 332 (1938); vgl. diese Z. **120**, 200 (1940). G. Kainz

Zur Bestimmung von Halogenen in stickstoff- und schwefelhaltigen organischen Verbindungen haben P. N. Fedoseev und M. Ja. Sobko[1] ihr früher beschriebenes Verfahren[2] abgeändert. Die Probe wird jetzt im Sauerstoffstrom am Cr_2O_3-Kontakt[3] verbrannt, die entstandenen freien Halogene werden an KBr und alkalischer H_2O_2-Lösung absorbiert und bestimmt. — *Arbeitsweise. 1. Die Substanz enthält zwei Halogene (Cl und Br oder Cl und J)* und *Stickstoff*. Die Verbrennung erfolgt im Quarzrohr (15 -20 mm ⌀, 750—800 mm Länge) bei 750—800° C. Mit dem O_2-Strom (Geschwindigkeit 200—250 ml/min) werden die Verbrennungsprodukte über auf 800—900° C erhitztes Chromoxyd (Körnung 2—3 mm) und dann über auf 680—700° C erhitztes KBr geleitet. Daran schließt sich ein 200 mm langes Glasrohr (8—10 mm ⌀), das mit 10%iger Natronlauge und Perhydrol befeuchtet ist und am Ende eine 30—40 mm lange Schicht von krist. Na_2CO_3 enthält. Am Ende der Apparatur ist ein Absorptionsgefäß mit einem Gemisch aus 3—5 ml 10%iger Natronlauge und 1,5—2 ml Perhydrol angeschlossen. Cl_2 macht aus dem KBr Br_2 frei, das mit vorhandenem Br_2 in der alkalischen Peroxydlösung absorbiert wird. In dieser wird das Bromion nach dem Ansäuern mit Salpetersäure und Zusatz eines $AgNO_3$-Überschusses durch Rücktitration mit KSCN-Lösung (Fe^{III}-Salz als Indicator) bestimmt. Enthält die Substanz Cl und J, werden Br und J nach bekannten Methoden in der alkalischen Peroxydlösung bestimmt. Die Cl-Bestimmung erfolgt in beiden Fällen durch Rückwägung des KBr-Rohres. — *2. Wenn die Substanz nur ein Halogen (Cl, Br oder J) und außerdem N und S enthält*, kann das KBr-Rohr fortfallen, es schließt sich direkt an das Verbrennungsrohr ein Glasrohr mit einer 100—120 mm langen Na_2CO_3-Schicht und alkalischer H_2O_2-Lösung an. Cl oder Br können darin nach Volhard bestimmt werden. — Mit einer KBr-Füllung von 25—30 g können bei Einwaagen von 0,05—1 g etwa 50 Bestimmungen durchgeführt werden. Der Fehler beträgt ± 0,1—0,3%. Eine Bestimmung dauert 20—30 min, bei gravimetrischer Halogenbestimmung 50—60 min.

[1] Ž. anal. Chim. **14**, 118—122 (1959) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) S. O. Makarov-Schiffsbauinst., Nikolaev. — [2] Fedoseev, P. N., u. M. Ja. Sobko: Ž. anal. Chim. **10**, 323 (1955); **13**, 595, 702 (1958); vgl. diese Z. **153**, 41 (1956); **171**, 119 (1959). — [3] Fedoseev, P. N., u. M. M. Pavlenko: Ž. anal. Chim. **5**, 296 (1950); **6**, 318 (1951); **8**, 158 (1953); Fedoseev, P. N., u. R. M. Lagošnaja: Ž. anal. Chim. **9**, 37, 224 (1954); vgl. diese Z. **136**, 152 (1952); **142**, 69 (1954); **145**, 358 (1955).

H. Nieswand

Die Halbmikro-Halogenbestimmung in organischen stabilen Fluor- und Chlorverbindungen ist nach P. Johncock, W. K. R. Musgrave und A. Wiper[1] gut durchführbar, wenn man die Zersetzung mit Hilfe des *Diphenylnatrium-dimethoxyäthankomplexes* vornimmt. Die Natriumsalze werden nach Extrahieren mit Wasser durch einen Kationenaustauscher gegeben und die ablaufenden Halogenwasserstoffsäuren acidimetrisch bestimmt. — *Arbeitsweise.* Eine Probemenge mit etwa 8 mg Gesamthalogen wird in einem 100 ml-Scheidetrichter in 20 ml Diisopropyläther gelöst. Nach Zugabe von 10 ml 1—1,5 m Diphenylnatrium-dimethoxyäthanlösung (Herstellung des Reagenses vgl. L. M. Ligett[2]) läßt man 10 min unter gelegentlichem Umschwenken stehen. Nach Ausschütteln mit 20 ml Wasser läßt man die wäßrige Phase in einen 100 ml-Meßkolben ab. Die Extraktion wird 3mal in gleicher Weise wiederholt und die wäßrige Lösung zur Marke aufgefüllt. 25 ml der Auffüllung werden auf eine mit 5 g Amberlite IR-120(H) gefüllte, in einer früheren Arbeit[3] beschriebene Glassäule aufgegeben. Innerhalb 10 min wird mit 70 ml gekochtem Wasser eluiert, anschließend erhitzt man das Eluat zum Sieden und kühlt sofort wieder ab. Man titriert das gesamte Eluat mit 0,02 n Natronlauge gegen Tashiro-Indicator. Wenn mehr als ein Halogen vorhanden ist, arbeitet man

nach der früher beschriebenen[3] Arbeitsweise. Eine Blindwertbestimmung der Komplexlösung ist jeden zweiten Tag erforderlich. — 13 Beleganalysen von organischen Halogenverbindungen zeigen die Brauchbarkeit der Methode.

[1] Analyst **84**, 245—247 (1959). Univ. Durham (England). — [2] Analyt. Chemistry **26**, 748 (1954); vgl. diese Z. **145**, 361 (1955). — [3] Banks, R. E., F. Cuthbertson u. W. K. R. Musgrave: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **13**, 442 (1955); vgl. diese Z. **152**, 295 (1956). H. Garschagen

IV. Spezielle analytische Methoden

4. Analyse von biologischem Material

Den Einfluß von Anionen auf die flammenphotometrische Bestimmung von Natrium, Kalium und Calcium in biologischem Material untersuchten J. Skarżyński, H. Panusz und J. Greger[1]. Sie arbeiteten mit Standardlösungen dieser Elemente in Form ihrer Chloride. Die Anionen wurden als Ammoniumsalze zugefügt. Die Emission der genannten Kationen wird von Ammonium- und Acetationen nicht beeinflußt. Die Natriumemission wird auch von HCO_3^-, HPO_4^{2-} und SO_4^{2-} bis zur Konzentration 0,1 m nicht beeinflußt. Hingegen vermindert das Phosphation die Emission des Kaliums. Eine analoge Wirkung von Sulfat und Hydrogencarbonat auf die K-Emission ist selbst in 100fachem Überschuß kaum festzustellen. Die Calciumemission wird durch alle untersuchten Anionen stark herabgesetzt und zwar am stärksten durch die Phosphationen. In Anionengemischen zeigt das Phosphation die größte Wirkung.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **3**, 553—559 (1958) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Mediz. Akad. Łódź (Polen). H. Freytag

Über die komplexometrische Bestimmung des Calciums im Urin berichten E. Knappe und V. Böckel[1]. Die Indicatoren *Murexid*, *Fluorescein-Komplexon (Calcein)* und *Calcon* wurden auf ihre Eignung an Modellharnen geprüft, bei denen die Erdalkalien durch Ionenaustausch abgetrennt wurden. Die erhaltenen mittleren Fehler betrugen in Milligrammprozent Ca bei Murexid $\pm 0{,}94$, Calcon $\pm 1{,}12$ und bei Fluorescein-Komplexon $\pm 0{,}34$. — *Ausführung.* Eine Austauschersäule von 7 cm Länge und einem Durchmesser von 15 mm wird mit Wofatit P und einem Pfropfen Quarzwolle in je 3 cm Schichtdicke beschickt. Der zu prüfende Harn wird mit 25%iger Salzsäure auf p_H 2,5—3,0 gebracht und filtriert. 5 ml des Filtrates werden auf die in die H-Form gebrachte Austauschersäule gegeben. Mit 100 ml bidest. Wasser wird nachgewaschen und mit 10 ml auf 70° C erwärmter 7%iger Salzsäure eluiert. Die Säule wird mit bidest. Wasser ausgewaschen, bis das Volumen etwa 100 ml beträgt. Zur Titration werden 5 ml 5 n Natronlauge und 30 mg Indicatorgemisch (100 mg Fluorescein-Komplexon werden mit 10 g Kochsalz verrieben) dem Eluat zugesetzt. Die Titration soll möglichst rasch, auf schwarzer Unterlage, bis zum Erlöschen der gelblichgrünen Fluorescenz durchgeführt werden. Bei Verwendung von Calcon läßt man das Eluat nach Zugabe von 4 ml 5 n Natronlauge 15 min stehen, fügt dann 5 ml Diäthylamin und 4 Tr. Indicatorlösung (100 mg/25 ml Methanol) hinzu und titriert auf rein Blau. Mit den verwendeten Reagentien wird ein Blindwert ermittelt, der in Abzug gebracht wird. Zur Bestimmung dieses Wertes und des Titers der 0,01 M ÄDTA-Lösung bedient man sich der Pendeltitration.

[1] Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **312**, 186—192 (1958). Inst. Mikrobiol. exp. Therapie, Jena. H. Zimmer

Über die Bestimmung des radioaktiven Calcium-45 in biologischen Flüssigkeiten berichtet L. Lutwak[1]. Die beim Zerfall von Calcium-45 freiwerdenden β-Teilchen werden mittels eines Flüssigkeits-Scintillationsspektrometers zu 65% erfaßt. Die Standardabweichung beträgt $\pm$ 7,36%. Zur Bestimmung wird das Calcium aus dem biologischen Material isoliert und ein stabiles System Toluol-Äthanol-wäßrige Salzsäure dargestellt, dessen Intensität gemessen wird. — *Ausführung.* 1—2 ml *Serum* werden mit 1 ml 4%iger Ammoniumoxalatlösung und 2 ml Wasser versetzt. Nach mindestens 4stündigem Stehen bei Zimmertemperatur wird die Lösung 10 min mit 1500—2000 U/min zentrifugiert. Die überstehende Lösung wird dekantiert und das Zentrifugenglas mindestens 10 min umgekehrt auf Filtrierpapier stehen gelassen. Der Niederschlag wird mit einer Lösung, die 2% Ammoniak in gleichen Teilen von Äthanol, Äthyläther und Wasser enthält, versetzt, so daß das Volumen der Lösung etwa 4 ml beträgt. Es wird abermals 10 min bei 2000 U/min zentrifugiert und die Lösung dekantiert. Das Zentrifugenglas wird 10 min vorgetrocknet und dann 10—30 min bei 100° C im Wasserbad getrocknet. Der Niederschlag wird mit 0,3 ml konz. Salzsäure versetzt und, wenn nötig, durch 30 sec Erwärmen in kochendem Wasser, gelöst. Es werden 3 ml absol. Äthanol sowie 5 ml einer 0,4%igen Lösung von Diphenyloxazol in Toluol zugesetzt. Die Lösung wird in das Zählgefäß dekantiert und mit 1 ml absol. Äthanol nachgewaschen. Vor der Aktivitätsmessung muß die Lösung einige Zeit bei 0° C aufbewahrt werden. Die Messung erfolgt gegen einen in gleicher Weise behandelten Standard von ^{45}Ca. — Bei der Untersuchung von *Urin* und *Stuhlauszügen* werden 5—25 ml Lösung, mit maximal 50 mg Calcium, mit einigen Tropfen Methylrot versetzt und der p_H-Wert mit 1 m Ammoniaklösung oder 1 m Salzsäure schwach alkalisch eingestellt. Zur Lösung wird 1,0 ml 4%ige Ammoniumoxalatlösung gegeben und die Lösung mindestens 4 Std bei Raumtemperatur stehen gelassen. Man verfährt dann weiter nach der gegebenen Arbeitsvorschrift.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 340—343 (1959). Nat. Inst. Health, Bethesda, Md. (USA). H. Zimmer

Zur flammenphotometrischen Bestimmung von Calcium und Strontium in Knochenaschen lösen A. Schmid und K. Ziff[1] 15 mg pulverisierte Knochenasche in 1 ml 1 n Salzsäure, füllen mit Wasser auf 150—200 ml auf und stellen mit 0,1 n Ammoniaklösung den p_H-Wert 7,0 ein. Danach werden 1 ml $FeCl_3$-Lösung und 1 ml Ammoniumacetatpufferlösung zugegeben, es wird kurz aufgekocht, nach dem Abkühlen auf 300 ml aufgefüllt und filtriert. Nachdem so der hohe Phosphatgehalt abgetrennt ist, werden im Filtrat Calcium und Strontium mit einem Zeiß PMQ II-Spektralphotometer mit Flammenzusatz bestimmt. Zur Anregung wird eine Knallgasflamme verwendet und gemessen werden die Intensitäten bei 422,7 mμ für Calcium bei einer Spaltbreite von 0,05 mm und bei 460.7 mμ für Strontium mit 0,08 mm Spaltbreite. Die Reproduzierbarkeit der Methode wird mit 0,6 bzw. 1,5% für Calcium bzw. Strontium angegeben.

[1] Biochem. Z. **331**, 144—149 (1959). Tierärztl. Fak. Univ. München. F. Rosendahl

Eine Methode zur Bestimmung kleinster Mengen Quecksilber in Urin beschreibt O. Lindström[1]. Die Probe wird mit einem Zerstäuberbrenner eines Beckman B-Flammenphotometers in einer Knallgasflamme verbrannt und die Flammenabgase, die den Quecksilberdampf enthalten, werden, nachdem der Wasserdampf durch Kühler und Baumwollfilter entfernt worden ist, durch die Meßzelle eines Kruger-Quecksilberdampfmeters geleitet, wo aus der Quecksilberabsorption bei 2537 Å der Gehalt bestimmt wird. Wenn die Verbrennung gleichmäßig genug erfolgt und die Strömungsgeschwindigkeit der Abgase durch die Zelle konstant gehalten wird,

kann man darauf verzichten, die Absorption zu integrieren. Es genügt dann eine Messung zu einem exakt festgelegten Zeitpunkt nach Beginn der Verbrennung. Es werden Störungen und Fehlerquellen diskutiert. 1 μg Hg/l kann noch bestimmt werden. In einem Anhang beschreibt der Verf. Anwendungen des Verfahrens zur *Quecksilberbestimmung in gebeizten Pflanzensamen sowie in Papier und Pulpe.*

[1] Analyt. Chemistry **31**, 461—467 (1959). AB Casco, Stockholm (Schweden).
F. Rosendahl

Ein vereinfachtes Verfahren zur Bestimmung von Serumeisen beschreibt J. Lorenz[1]. Das Verfahren zur Serumeisenbestimmung nach Heilmeyer wurde so modifiziert, daß aus der Ablesung der Meßtrommel am Pulfrich-Photometer, bei Verwendung einer im Original angegebenen Tabelle, sofort der Eisengehalt in Mikrogrammprozent ermittelt werden kann. — *Ausführung.* 5 ml hämolysefreies Serum werden in einem Hagedorn-Glas mit 2,5 ml 10%iger Salzsäure versetzt und nach 10 min durch Zusatz von 5 ml 20%iger Trichloressigsäure enteiweißt. Nach weiteren 10 min wird in ein graduiertes Reagensglas filtriert. Von dem Filtrat wird soviel entnommen, daß 5 ml zurückbleiben. Diese werden unter Zusatz von 1 Tr. alkoholischer 1%iger p-Nitrophenollösung als Indicator mit 10%igem Ammoniak schwach alkalisch gemacht und dann mit 0,5 n Schwefelsäure wieder schwach angesäuert. Nach Reduktion des dreiwertigen Eisens mit 5 Tr. 2%iger Hydrochinonlösung werden 5 Tr. 1%ige o-Phenanthrolinlösung zugegeben. Nach 20 min wird die Lösung mit Wasser auf 10 ml ergänzt und nach weiteren 5 min die Extinktion im Pulfrich-Photometer unter Verwendung einer 3 cm-Küvette und des Filters S 50 gegen einen gleicher Weise hergestellten Reagentienblindansatz gemessen.

[1] Röntgen- u. Lab.-Prax. **12**, L62—L64 (1959). H. Zimmer

Eine Methode zur Mikrobestimmung von Aceton in Körperflüssigkeiten geben M. U. Tsao, G. H. Lowrey und E. J. Graham[1] an. Das Prinzip besteht in der Diffusion von Aceton aus der Probe, die auf Filtrierpapier aufgetragen wird, in 2,4-Dinitrophenylhydrazin und Photometrieren des Hydrazons, nachdem alkalisch gemacht worden ist. Der ganze Vorgang, einschließlich Photometrieren spielt sich im gleichen Gefäß ab. Es lassen sich 0,5—8 μg Aceton in einer Probe nachweisen. — *Ausführung.* In ein Photometerröhrchen (Abb. 1) pipettiert man 150 μl 2,4-Dinitrophenylhydrazinreagens (siehe unten). An dem 100 mm langen, 3 mm dicken Glasstab, der unten abgeflacht ist, eine Edelstahldrahtspirale trägt und an einem Gummistopfen befestigt ist, befestigt man einen zu einem Röllchen gedrehten Filterpapierstreifen von 8×16 mm so, daß er die Wandung nicht berühren kann. Auf das über die Röhrchenöffnung gehaltene Papier pipettiert man 10 oder 20 μl Probe und schließt unmittelbar. Die Röhrchen befinden sich derart in einem Metallgestell, daß sie 2 cm in ein Eisbad eintauchen. In Abb. 2 ist *D* ein Exsiccatorunterteil, das als Eisbad dient und auf dessen Rand das Gestell aufsteht. Der größere, aus dem Eisbad herausragende Teil der Röhrchen wird durch eine Infrarotheizquelle *A* auf 37—39° C erwärmt, was durch eine Kontaktthermometerschaltung, *BC*, gewährleistet wird. Oberhalb des Heizkörpers kann man noch einen Reflektor anbringen. Man läßt 1,5 Std diffundieren und dann noch 30 min bei Raumtemperatur stehen. Ein Blindansatz und ein Acetonstandardansatz laufen mit den Proben mit, alle Ansätze 3fach. Die Röhrchen versetzt man mit 0,3 ml 9 n Natronlauge, mischt, läßt genau 30 sec stehen und fügt 3 ml 50%igen Alkohol hinzu. Nach

Abb. 1 Photometerröhrchen nach Tsao-Lowrey-Graham

15 min oder einer anderen konstanten Zeit mißt man die Extinktion gegen den Blindwert (Klett-Summerson-Filter 54). Die Werte entnimmt man einer Eichkurve, die durch den immer mitlaufenden Acetonstandardansatz kontrolliert wird. — *2,4-Dinitrophenylhydrazinreagens.* In einem Glasstöpselzentrifugenglas löst man in 10 ml einer Mischung aus 50 ml 95%igem Alkohol und 0,25 ml konz. Schwefelsäure 10 mg 2,4-Dinitrophenylhydrazin unter Schütteln bei 50° C Wasserbadtemperatur, bis möglichst viel in Lösung gegangen ist. Vom Ungelösten zentrifugiert man ab und beläßt den Bodensatz im Glas. Die Lösung ist 1 Tag im Kühlschrank haltbar.

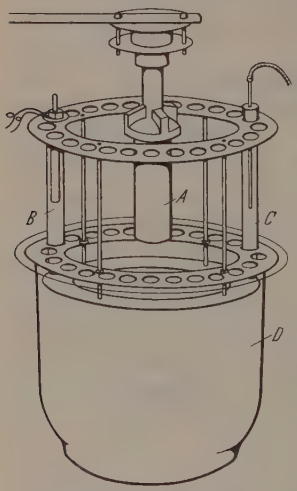


Abb. 2. Diffusionsgestell und Eisbad nach Tsao-Lowrey-Graham

[1] Analyt. Chemistry **31**, 311—314 (1959). Univ. Ann. Arbor, Mich. (USA).

E. Müller, Würzburg

Mit der Bestimmung von flüchtigen Fettsäuren in Rinderblut befassen sich J. B. Holter, S. Lakshmanan und J. C. Shaw[1]. Die Verff. benutzen die Isotopenverdünnungsmethode. Hierzu wird zur Probe eine gemessene Menge von ^{14}C-markierter Fettsäure in Form des Natriumsalzes hinzugefügt. Nach Ansäuern werden die in der Probe enthaltenen flüchtigen Fettsäuren durch Wasserdampfdestillation abgetrennt und zur weiteren Auftrennung an einer Säule chromatographiert. Jede Fraktion wird mit Lauge titriert und ihre Aktivität bestimmt. Durch die Aktivitätsmessung läßt sich einerseits eine genaue Lokalisierung der zu bestimmenden Säure erreichen, andererseits kann man aus dem Verhältnis der eingesetzten zur gefundenen radioaktiven Menge die genaue Menge der inaktiven Fettsäure berechnen. Auf diese Weise werden *Essigsäure, Buttersäure und Valeriansäure* bestimmt. — *Arbeitsweise. Bestimmung von Essigsäure.* Zu 50 ml frischem Blut werden 72 bis 199 μMol von Natriumacetat-1-^{14}C mit einer spezifischen Aktivität von 348—4200 Impulsen je min/μMol hinzugefügt. Nachdem man 10 min zur Gleichgewichtseinstellung stehen gelassen hat, wird diese Probelösung unter kräftigem Rühren zu einem Gemisch von 10 ml 50%iger Schwefelsäure, 400 ml Äthanol und 400 ml Aceton gegeben und die abgeschiedene Fällung durch ein Whatman-Filter Nr. 1 filtriert. Vom Filtrat werden 1000 ml abdestilliert. Das Destillat wird mit KOH alkalisch gemacht und zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird mit 50%iger Schwefelsäure angesäuert und die in Freiheit gesetzten Fettsäuren werden nach der Methode von M. Keeney[2] chromatographisch aufgetrennt. Jede Fraktion wird mit Lauge titriert, zur Trockene eingedampft, in einem gemessenen Volumen Wasser gelöst, worauf die Radioaktivität gemessen wird. — *Bestimmung von Buttersäure.* Gegenüber der Essigsäurebestimmung bestehen folgende Abweichungen: Es werden 100 ml Blut und 0,47 μMol n-Natriumbutyrat-1-^{14}C verwendet; die Entfernung des mit Schwefelsäure-Äthanol-Aceton gefällten Niederschlags ist nicht nötig. Die chromatographische Trennung wird nach H. G. Wisemann und H. M. Irvin[3] ausgeführt.

[1] J. Dairy Sci. **42**, 358—362 (1959). Univ. Maryland, College Park (USA). — [2] Maryland Agr. Expt. Sta., Misc. Publ. **238**, 23 (1955). — [3] J. Agric. Food Chem. **5**, 213 (1957).

G. Kainz

Eine neue Methode zur colorimetrischen Bestimmung des Blutharnstoffs schlägt C. F. La Rosa[1] vor. — *Ausführung.* In ein 30 ml-Kölbchen gibt man 5 ml proteinfreies, filtriertes Blut, fügt 2 ml Pufferlösung (14 g $Na_4P_2O_7 \cdot 10\,H_2O$ + 2 g HPO_3 mit Wasser zu 500 ml gelöst) zu und 2 kleine Papierstückchen, die mit Urease (aus Sojabohnenmehl hergestellt) getränkt sind. Man hält das Ganze 15 min zwischen 45 und 50° C. Dann fügt man 5 ml 4%ige Phenollösung und 5 ml Natriumhypobromitlösung (aus 5 ml Bromwasser und 1 ml 40%iger Natronlauge) zu. 10—30 min nach Zugabe des letzten Reagenses wird die Extinktion gemessen.

[1] Rev. Asoc. bioquím. argent. **23**, 228—231 (1958). Irmgard Pfitzer

Die Murexid-Reaktion nach Handorf als spezifischer Nachweis von Barbitursäure-Derivaten (Bt) in Urin wird von H.-H. Frey[1] wie folgt durchgeführt: Man säuert etwa 100 ml Harn mit Essigsäure an, schüttelt ihn 1 mal mit Essigester oder 2 mal mit Äther aus, schüttelt die Auszüge mit einer Messerspitze Aktivkohle, filtriert und dampft das Lösungsmittel auf dem Wasserbad ab. Den Rückstand nimmt man noch auf dem Wasserbad in einigen Millilitern Wasser auf, verteilt die Lösung in 2 Abdampfschalen, gibt je 30 ml 3%iges Wasserstoffsuperoxyd zu, in denen je eine Spatelspitze Natriumchlorid bzw. Bariumchlorid gelöst sind, und dampft im Trockenschrank bei 100° C zur Trockne ein. Bei Anwesenheit von Bt tritt in einer oder in beiden Schalen Rotfärbung auf, in manchen Fällen allerdings erst bei weiterem 30 min langem Erhitzen auf 150° C. Außer bei den Bt fällt die Reaktion nur bei Anwesenheit von Primidon positiv aus, einem Antiepilepticum, von dem bekannt ist, daß es beim Körperdurchgang zu Phenobarbital oxydiert wird. Hydantoine, Glutarimide, Dioxopiperidin-Derivate, Ethinamat, Carbromal, Thiouracile, Antipyretica, Hexamid, Purinderivate und Sulfapyrimidin-Abkömmlinge geben die Murexid-Reaktion nicht. Die Identifizierung des so nachgewiesenen Bt kann papierchromatographisch erfolgen.

[1] Arch. Toxikol. **17**, 284—285 (1959). Tierärztl. Hochschule, Hannover.
K. Söllner

Der Gehalt an Barbitursäureverbindungen in Blut oder anderen physiologischen Substanzen wird nach L. A. Williams und B. Zak[1] spektrophotometrisch durch Messung bei zwei Wellenlängen bestimmt. — *Arbeitsweise.* Nach der *Makromethode* werden 1—5 ml Blut oder 1—5 g homogenisiertes Gewebe in 50 ml frisch dest. Chloroform in einem Scheidetrichter 5 min extrahiert. Man kann eine Pufferlösung von p_H 7,4 zusetzen, es ist jedoch in den meisten Fällen nicht notwendig. In einem weiteren Scheidetrichter wird ein aliquoter Teil (40—45 ml) der filtrierten Chloroformschicht mit 7 ml 0,45 n Natronlauge 5 min ausgeschüttelt. Die Chloroformschicht wird verworfen. Der Rückstand wird zentrifugiert, und Reste der Chloroformschicht werden mittels einer Spritze mit langer Nadel abgesaugt. 3 ml des alkalischen Extraktes pipettiert man in 2 Quarzzellen des Spektrophotometers und setzt zu einer 0,5 ml 0,45 n Natronlauge, zur anderen 0,5 ml 16%ige Ammoniumchloridlösung zu. Nach Mischung werden die Absorptionen bei 340 und 220 mμ gemessen. Aus der Differenz der beiden Kurven kann der Gehalt berechnet werden. — Zur *Mikromethode* werden 0,1—0,5 ml der Untersuchungslösung mit 10 ml gereinigtem Chloroform 5 min extrahiert. Von dem Zentrifugat saugt man sorgfältig die obere Schicht ab. 9 ml der Chloroformlösung werden mit 1 ml 0,45 n Natronlauge 5 min ausgezogen und zentrifugiert. Die untere Schicht wird wieder mit einer Spritze mit langer Nadel abgesaugt. Zu je 0,4 ml des alkalischen Extraktes gibt man in 2 Mikroküvetten einerseits 0,05 ml 20%ige Ammoniumchloridlösung, andererseits 0,05 ml 0,45 n Natronlauge. Der weitere Bestimmungsverlauf entspricht dem der Makrobestimmung.

[1] Clin. chim. Acta (Amsterdam) **4**, 170—174 (1959). Wayne State Univ., Detroit, Mich. (USA). B. Rossmann

Aminosäuren. *Über die Identifizierung von Aminosäuren durch Reaktion mit Aldehyden in Eisessiglösung* berichtet R. W. Storherr[1]. Furfurol reagiert in essigsaurer Lösung mit den meisten Aminosäuren zu Produkten, welche allgemein zwischen 360 und 380 mμ ein Absorptionsmaximum haben. Lysin und Ornithin weisen zusätzlich ein Maximum im Bereich von 515—530 mμ auf, welches für diese Stoffe charakteristisch ist. Für Hydroxyprolin spezifisch ist ein bei Reaktion mit s-Trioxan auftretendes Absorptionsmaximum bei 492—494 mμ. Die Aldehydreaktionen, welche nur geringe Mengen des ursprünglichen Proteins benötigen, haben sich bei der Charakterisierung von Aminosäuren als sehr nützlich erwiesen. — *Furfurolreaktion.* In einem geräumigen Prüfglas versetzt man 0,5 ml Probelösung (Lysin, Hydroxylysin, Ornithin oder von überschüssiger Salzsäure befreites Proteinhydrolysat werden 1%ig in Wasser-Essigsäure gelöst) mit 0,5 ml Eisessig, 0,1 ml Bleiacetatlösung (4 g in 100 ml Eisessig), 0,1 ml Furfurol (frisch im Vakuum destilliert) sowie 2 ml Propanol-2 (98—99%ig). Man erhitzt die Mischung 60 min im siedenden Wasserbad, verdünnt nach dem Abkühlen mit 8 ml Wasser und mißt die Extinktion bei 525 mμ gegen einen Blindwert. — *s-Trioxanreaktion.* 0,5 ml Probelösung (Hydroxyl-1-prolin bzw. Proteinhydrolysat werden in 50%iger Essigsäure gelöst) werden mit 100 mg s-Trioxan, 10 ml Eisessig und 1—2 ml Propanol-2 3—4 Std am Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wird die Extinktion bei 492—494 mμ gegen einen Blindwert bestimmt.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 268—270 (1959). Georgia Experiment Station, Experiment, Ga. (USA). H. Garschagen

J. Opieńska-Blauth[1] hat die Farbreaktionen der Aminosäuren mit *Isatin*, *Alloxan* und besonders mit *Ninhydrin* eingehend untersucht. Die Verf. empfiehlt die letzte Reaktion nicht wie üblich bei 100° C sondern bei Raumtemperatur durchzuführen. Dies hat die Vorteile, daß man Zwischenfärbungen beobachten und daran gewisse Aminosäuren erkennen kann, und daß zwischen den einzelnen Aminosäuren beträchtliche Unterschiede in der Geschwindigkeit der Farbentwicklung bestehen, die ebenfalls zur Identifizierung herangezogen werden können. Nach der Entwicklungsgeschwindigkeit werden die untersuchten 24 Aminosäuren in 5 Gruppen eingeteilt. Am raschesten (in 7—10 min) treten die Flecken von Methionin, Glutaminsäure, Glycin, Serin und Histidin auf, die Flecken von Glutamin, Leucin, Isoleucin, Alanin, Phenylalanin, Lysin, Ornithin, Threonin, Valin brauchen 10—15 min, die von Arginin, Tyrosin, Prolin, Tryptophan 15—20 min, die von Cystein, Asparagin, Asparaginsäure 20—30 min und die von Taurin, α-Aminobuttersäure, β-Alanin mehrere Stunden zur Entwicklung. — Weitere Untersuchungen der Verf. beziehen sich auf die *Empfindlichkeit* der Farbreaktionen mit Ninhydrin, Isatin und Alloxan in verschiedenen Ausführungsformen. Die bei Raumtemperatur ausgeführte Ninhydrinreaktion ist bei den meisten Aminosäuren empfindlicher als die Reaktion in der Siedehitze (bei Cystein beträgt das Verhältnis der Empfindlichkeiten 16 : 1, bei Methionin 10 : 1), die Prolinreaktion ist umgekehrt in der Siedehitze empfindlicher als in der Kälte. Die Reaktionen mit Alloxan oder Isatin sind im allgemeinen weniger empfindlich als die in der Kälte ausgeführten Ninhydrinreaktionen. Außer der Temperatur haben aber auch andere Versuchsbedingungen einen großen Einfluß auf die Empfindlichkeit der Reaktionen, so daß Vergleiche nur unter streng begrenzten und sorgfältig eingehaltenen Bedingungen möglich sind. Die Originalarbeit enthält umfangreiche Tabellen mit Empfindlichkeitsangaben.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **2**, 123—137 (1957) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Medizin. Akad. Lublin (Polen). M. Hřivnáč

J. Opieńska-Blauth, H. Kowalska und M. Pietrusiewicz[1] berichten im Anschluß an die vorstehende Arbeit über die *Farbreaktionen der Aminosäuren mit Ninhydrin, Isatin und Alloxan* in bezug auf ihre Anwendbarkeit in der Papierchromatographie. Die Versuche zeigen, daß die Alloxanreaktion für alle 28 untersuchten Aminosäuren weniger empfindlich ist als die bei Raumtemperatur ausgeführte Ninhydrinreaktion. Der Vergleich der Empfindlichkeit der Alloxan- und Isatin-Farbenreaktion bei 100° C läßt erkennen, daß im allgemeinen die Entwicklung der Chromatogramme mit Isatin bessere Resultate gibt als das Alloxanverfahren; nur Asparaginsäure, Asparagin, Norvalin, Taurin und Threonin weisen mit Alloxan höhere Nachweisempfindlichkeit auf. Die Empfindlichkeit der Farbreaktion mit Alloxan nimmt bei Erhöhung der Temperatur von 20° auf 100° C bei einigen Aminosäuren zu, bei anderen ab. Im allgemeinen ist die Entwicklung in der Kälte (16—20° C) vorzuziehen. Das chromatographische Papier bleibt in der Kälte weiß, die rosagefärbten Flecken beginnen erst nach einigen Stunden bis Tagen aufzutreten (die Flecken von Hystidin und Cystein erscheinen schon nach 15—20 min).

[1] Chem. analit. (Warszawa) **2**, 266—272 (1957) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Medizin. Akad. Lublin (Polen). M. Hřivnáč

Über eine schnelle Methode zur papierchromatographischen Bestimmung von Hydroxyprolin berichten H. R. Roberts, M. G. Kolor und W. Bucek[1]. Mit der horizontalen Papierchromatographie[2,3] läßt sich nach 4 Std Laufzeit Hydroxyprolin mit einem speziellen Reagens[4] (270 mg Ninhydrin, 130 mg Isatin und 2 ml Triäthylamin mit wassergesättigtem n-Butanol auf 100 ml auffüllen) neben 18 anderen Aminosäuren mit einer Fehlerbreite von 1,9% densitometrisch bestimmen.

[1] Nature (London) **182**, 1602 (1958). Nat. Dairy Prod. Corp., Dakdale, N. Y. (USA). — [2] Roberts, H. R.: Analyt. Chemistry **29**, 1443 (1957); vgl. diese Z. **162**, 144 (1958). — [3] Roberts, H. R., u. M. G. Kolor: Nature **180**, 384 (1957). — [4] Kolor, M. G., u. H. R. Roberts: Arch. Biochem. Biophysics **70**, 620 (1957); vgl. diese Z. **163**, 310 (1958). E. Müller, Würzburg

Eine Methode zur Bestimmung von Lysin neben Arginin und Histidin teilen J. C. Sanakuja und D. Seoane Rios[1] mit. Die beiden letzteren Aminosäuren werden mit Harzaustauschern abgetrennt. Mengen von Lysin zwischen 10 μg und 50 μg können mit einer Farbreaktion in der Endlösung bestimmt werden. — *Arbeitsweise.* Es wird mit Austauschersäulen von 25 ml Fassungsvermögen, 10 cm Höhe und 4 mm Durchmesser gearbeitet. (Unten hat die Säule einen Durchmesser von 0,3 mm.) Der Boden der Säule wird mit Glaswolle bedeckt, dann wird die Säule mit dest. Wasser gefüllt und das Harz (2 g) langsam eingefüllt. Die Säule mit Amberlite IRC 50 wird dann mit 4%iger Natronlauge, mit dest. Wasser und schließlich mit einer Pufferlösung (Essigsäure und Na-Acetat, p_H 7.0) behandelt und mit dest. Wasser gespült. Durch diese Säule gibt man die 3 Aminosäuren (500—1000 μg) mit einer Geschwindigkeit von 0,3 ml/min. Histidin läuft durch, Lysin und Arginin werden absorbiert. Nach Auswaschen mit Wasser (2 mal 15 ml) wird mit 12,5 ml 1 n Salzsäure eluiert (0,7 ml/min) und mit 20 ml Wasser nachgewaschen. 10 ml des auf 50 ml aufgefüllten Eluats stellt man mit Natronlauge auf p_H 4 ein und gibt sie durch die 2. Säule mit Amberlite IRA 400, die wie die 1. Säule vorbereitet wird, mit einer Geschwindigkeit von 0,3 ml/min. Man wäscht mit 15 ml Wasser aus und eluiert mit Essigsäure-Na-Acetat-Pufferlösung vom p_H 4,5 (430 ml 2 m Natriumacetatlösung + 570 ml 2 m Essigsäure) und füllt auf 50 ml auf. 5 ml des Eluats, das nur Lysin enthält, wird nun mit 1 ml diazotierter p-Nitranilin-Lösung versetzt (1,5 g + 40 ml konz. Salzsäure zu 500 ml mit Wasser gelöst; 25 ml dieser Lösung werden mit 0,75 ml 10%iger Natriumnitritlösung versetzt). Nach 5 min gibt man

3 ml 22,5%ige Sodalösung zu, schüttelt um und läßt unter gelegentlichem Umrühren 40 min ruhen. Man füllt mit einer Lösung aus 40 g NaOH, 100 ml 95%igem Alkohol und 140 ml dest. Wasser auf 15 ml auf und mißt die Extinktion bei 520 mμ gegen einen Leerwert mit den Puffersubstanzen und Reagentien.

[1] Rev. Asoc. bioquim. argent. **23**, 232—237 (1958). Fac. Farmac. Bioquim., Buenos Aires (Argentinien). IRMGARD PFITZER

Zur mikrochemischen colorimetrischen Bestimmung von Histidin in Eiweißhydrolysaten und Harn modifiziert K. VOIGT[1] die von R. KAPELLER-ADLER[2] angegebene Farbreaktion mit Brom. Der Bromüberschuß wird durch Absaugen beseitigt. Störender Einfluß durch Aminosäuren und Schwermetalle wird adsorptionschromatographisch bzw. durch Schwefelwasserstofffällung ausgeschaltet. — *Arbeitsweise.* In einem Saugröhrchen (15 cm lang, 2 cm weit) wird die annähernd neutrale, etwa 0,2—0,7 mg Histidin enthaltende Probelösung mit 0,75 ml 2 n Salzsäure versetzt und mit Wasser auf 2,5 ml aufgefüllt. Die Lösung wird im diffusen Tageslicht mit 0,5 ml Bromlösung (1%ig in 2,5 n Essigsäure, wöchentlich zu erneuern) versetzt und 15 min in ein 37° C warmes Wasserbad gestellt. Anschließend saugt man mit einer Capillare das überschüssige Brom im Wasserstrahlvakuum ab (etwa 3—5 min). Je nach Weiterverarbeitung kann man zu einer violetten (1) oder blauen (2) Farbe kommen. 1. Unter Durchschütteln wird tropfenweise mit 1,0 ml 1 n Natronlauge sowie 3,0 ml 3 n Ammoniak-Ammoniumchloridpuffer (8,5:1,5) versetzt und 20 min in ein Wasserbad von 37° C eingestellt. Nach dem Abkühlen wird mit Wasser zu 15 oder 25 ml aufgefüllt und colorimetriert (Filter Schott GG 11). — 2. Man versetzt mit 1,0 ml 3 n Ammoniak-Ammoniumacetatpuffer (2,25:7,75) und läßt bei 20° C 30 min stehen. Dann gibt man 3 ml 3 n Ammoniak zu, läßt nochmals 20 min bei 20° C stehen, verdünnt mit Wasser zu 15 oder 25 ml und colorimetriert wie unter 1. — Beide Farben sind 1 Std beständig. Die Auswertung erfolgt mit Hilfe einer Eichkurve. — *Vorreinigung von Eiweißhydrolysat und Harn. Eiweiß.* Die Eiweißlösung wird mit der 50fachen Menge 20%iger Salzsäure 12 Std am Rückfluß gekocht. Durch wiederholtes Eindampfen im Vakuum unter Zusatz von Wasser beseitigt man die Hauptmenge an Salzsäure, neutralisiert mit Natronlauge und gibt soviel 5%ige, mit Schwefelwasserstoff gesättigte Essigsäure zu, bis das Gesamtvolumen 50 ml beträgt. Anschließend läßt man zwecks Entfernung von cyclischen Aminosäuren mit einer Geschwindigkeit von 1,5 ml/min durch ein 1,5 mm weites Rohr laufen, welches 5 g Aktivkohle in etwa 50 ml H_2S-gesättigter 5%iger Essigsäure suspendiert enthält (150 g „Aktivkohle Schering" oder „Entfärbungskohle Schering-Adlershof", Korngröße 0,5 bis 1 mm, werden 15 min mit 1 l 10%iger Essigsäure gekocht, abgesaugt, 2mal mit je 1,5 l Wasser gekocht und getrocknet). Man wäscht mit 50 ml 5%iger Essigsäure nach und gibt die vereinigten Lösungen (etwa 100 ml) zur Abtrennung von basischen Aminosäuren durch ein zweites, gleich großes Adsorptionsrohr, welches mit 2 g Wofatit C (Vorbehandlung nach A. TISELIUS, B. DRAKE und L. HAGDAHL[3]) gefüllt ist. Man wäscht mit 100 ml 5%iger Essigsäure und eluiert anschließend mit 200 ml 1 n Salzsäure. Das Eluat wird im Vakuum auf ein kleines Volumen eingeengt und zuletzt auf dem Wasserbad zur Trockne gedampft. Den Rückstand nimmt man mit 2,0 ml Wasser auf, stellt mit einer gemessenen Menge 0,5 n Natronlauge alkalisch und bringt mit Wasser auf 3,0 ml. Nach kurzem Einleiten von Schwefelwasserstoff zur Entfernung der aus dem Untersuchungsmaterial und den Adsorbentien stammenden Schwermetalle erhält man Histidinlösungen, welche praktisch die gleichen Färbungen wie die reine Substanz geben. — *Harn.* 25 bis 50 ml Harn werden mit einer gemessenen Menge 1 n Natronlauge auf etwa p_H 8 eingestellt und mit 0,5 m Bleiacetatlösung versetzt. Die vom Niederschlag klar

abzentrifugierte Lösung wird mit Schwefelwasserstoff entbleit. Nach Abfiltrieren des Sulfidniederschlages macht man einen aliquoten Teil mit $^1/_{20}$ seines Volumens an Eisessig essigsauer und nimmt die anschließende chromatographische Reinigung wie oben vor.

[1] Biochem. Z. **331**, 127—132 (1959). Inst. Med. Biol. Dtsch. Akad. Wiss., Berlin. — [2] Biochem. Z. **264**, 131 (1933); **271**, 206 (1934); vgl. diese Z. **115**, 209 (1938/39). — [3] Experientia (Basel) III, 21 (1947). H. Garschagen

Eine Methode zur Mikrobestimmung von Amid-Stickstoff in Proteinen wurde von H. Stegemann[1] ausgearbeitet. Das Amid wird bei 20° C mit Lauge verseift und das gebildete Ammoniak nach der Diffusionsmethode in vorgelegte Schwefelsäure abdestilliert. Die Bestimmung des Ammoniaks erfolgt colorimetrisch mit Nessler-Reagens. Die Diffusionsdauer beträgt 40 Std. Aminosäuren, die mit Lauge leicht Ammoniak abspalten, wie Serin, Threonin, Arginin und Histidin, geben unter den angewandten Bedingungen kein Ammoniak. Lediglich bei Cystin werden 1—3% des Stickstoffs als Ammoniak gefunden. Dieser Fehler kann durch vorherige Oxydation mit Perameisensäure ausgeschaltet werden; dabei entsteht aus Cystin und Cystein Cysteinsäure, die von Lauge nicht zersetzt wird. Das Beersche Gesetz ist bis zu 50 μg erfüllt, wobei darauf zu achten ist, daß alle Reagentien silicatfrei sind. — *Apparatur.* Als äußeres Gefäß für die Diffusionsapparatur dient ein 50 ml-Erlenmeyer-Kolben mit Normalschliff 29. Das innere Gefäß ist ein Probeschälchen von 20 mm Durchmesser und 15 mm Höhe. Es steht auf einem Polyäthylenring (16 mm ⌀), der unten gezackt ist. — *Arbeitsweise.* Das Probeschälchen wird auf den im Erlenmeyer-Kolben befindlichen Ständer gesetzt und 1 ml der zu untersuchenden wäßrigen Lösung mit 3—30 μg Amidstickstoff einpipettiert. Die Lösung kann 1 n sauer bis 0,1 n alkalisch sein. Bei festen Substanzen wird eine entsprechende Menge eingewogen und mit 1 ml Wasser oder 0,1 n Lauge versetzt. Auf den Boden des Erlenmeyer-Kolbens gibt man 1 ml 0,8 n Schwefelsäure. Nachdem man in das Probeschälchen etwa 200 mg Ätznatron (1 Plätzchen) gegeben hat, verschließt man den Kolben sofort und läßt 40 Std stehen. Danach entnimmt man das Schälchen, gibt zur Schwefelsäure 7 ml Wasser, 1 ml 0,8 n Natronlauge sowie 1 ml Nessler-Reagenses hinzu, schüttelt und mißt die resultierende Gelbfärbung in einer 1 cm-Küvette bei 420 mμ. Zur Herstellung des Nessler-Reagenses löst man in einer Polyäthylenflasche 100 g Quecksilber(II)-jodid und 80 g Kaliumjodid in 100 ml Wasser, gibt eine Lösung von 200 g NaOH in 900 ml Wasser hinzu und läßt einige Wochen stehen. Nach Abdekantieren des Niederschlags ist die Lösung gebrauchsfertig. Die Eichkurve für die Bestimmung wird mit einer Ammoniumsulfatlösung aufgestellt, die 0, 10, 20 und 30 μg Stickstoff enthält.

[1] Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **312**, 255—263 (1958). Med. Forsch.-Anstalt, Max-Planck-Gesellschaft, Silicoselabor, Göttingen. G. Kainz

Über die Bestimmung der Lipoproteine mittels Papierelektrophorese berichten P. Moinat, W. Appel und E. F. Tuller[1]. Nach kritischem Vergleich verschiedener bekannter Methoden[2] kommen Verff. zu folgender Modifikation. — *Ausführung.* Die auf Schl. & Sch. 2043a oder Whatman-Papier Nr. 1 in üblicher Weise hergestellten Serumelektropherogramme trocknet man in horizontaler Lage 4 Std bei Raumtemperatur. 2—3 Streifen färbt man 2 Std bei Raumtemperatur oder 40° C in etwa 250 ml Farbstofflösung (siehe unten). Gleich danach wäscht man 5 min in 200 ml 30%igem Isopropanol je 2 Streifen, gießt die Waschflüssigkeit ab und wiederholt den Vorgang 5mal. Dann trocknet man in horizontaler Lage auf Glasplatten über Nacht (Sonnenlicht bleicht die Farbe). Die Auswertung erfolgt nach einem der üblichen Verfahren (Densitometer oder Elution). — *Farblösung.* In 100 ml einer

Lösung aus 30% Methanol, 30% Isopropanol und 40% Wasser löst man 0,1 g Sudan-Schwarz B unter leichtem Aufkochen. Nach geringem Abkühlen filtriert man 2mal durch Whatman-Papier Nr. 1. Am besten setzt man die Lösung kurz vor Gebrauch an und benutzt sie nur einmal.

[1] Clin. Chemistry **4**, 304—310 (1958). New England Deaconess Hosp., und Havard School Publ. Health, Boston Mass. (USA). — [2] Gross, P., u. H. Weiker: Klin. Wschr. **32**, 509 (1954). — Swahn, B.: Scand. J. clin. Lab. Invest. **5**, Suppl. 9 (1953). — McDonald, H. J., u. P. Marbach: Abstr. 126th Meeting Amer. chem. Soc. Sept. (1954). E. Müller, Würzburg

Zur Elektrophorese von Lipoproteiden des Humanserums verwenden J. M. Fine und M. Burstein[1] 23 cm lange Küvetten von 8 × 0,6 cm Querschnitt, die mit Stärkegel gefüllt sind und in denen ein 4 × 0,2 cm großes Reservoir von einer Mischung von 0,5 ml Serum mit 0,5 ml 0,025 m Boratpufferlösung mit 30% Stärke (löslich) untergebracht ist[2]. Mit 140 V (10 Milliamp.) wird 16—18 Std elektrolysiert. Nach der Elektrophorese wird das Gel geteilt, ein Teil wird mit Amidoschwarz, der andere mit Sudanschwarz (1,2 g in 60%igem Alkohol mit 2 ml NaOH-Lösung, 16 Std) gefärbt. Zur Entfärbung des Untergrunds wird 8 Tage bei 60° C in Alkohol belassen. Im Unterschied zu anderen Techniken wird festgestellt, daß die zwischen dem Startpunkt und der α_2-Globulinzone befindliche Zone aus β-Lipoproteid besteht, da sie nach M. Burstein und J. Samaille[3] durch Dextransulfat (10%ige Lösung) in Gegenwart von Calciumchlorid (1 m) gefällt wird (Mengenverhältnis Serum: Sulfatlösung: $CaCl_2$-Lösung wie 1:0,02:0,1).

[1] Experientia (Basel) **14**, 411—412 (1958). Centre national de transfusion sanguine, Paris. — [2] Fine, J. M., E. Waszczenko, J. Loeb u. J. Moullec: Revue d'Hématologie **12**, 698 (1957). — [3] Pathol. Biol. **6**, 543 (1958). K. Cruse

Ein Verfahren zur Bestimmung der Kohlenhydratkomponente von Glykolipoiden, die aus Geweben oder Körperflüssigkeiten extrahiert werden, beschreibt J. Brückner[1]. Außerdem prüft er die Fehlerquellen der Methode und den Einfluß verschiedener Behandlungsverfahren. — *Arbeitsweise.* 0,2—1,5 g des zu prüfenden Gewebes werden mit 2,5—5 ml Wasser zu einer feinen Suspension verarbeitet. Von dieser werden 1—4 g mit 15—20fachem Volumen absol. Äthanol in einem Zentrifugenröhrchen gemischt, in einem Wasserbad zum Kochen erhitzt und dann zentrifugiert. Die überstehende Flüssigkeit wird in ein Becherglas dekantiert, der Rückstand wird noch 2mal mit dem 5—10fachen Volumen von kochendem absol. Alkohol-Chloroform (3 : 1) extrahiert und die Extrakte werden mit dem ersten vereinigt. Man dampft dann bei 80° C zur Trockne ein und extrahiert erneut mit 4 ml Chloroform-Methanol (9 : 1). Nach 20 min wird zentrifugiert und in ein 25 ml-Zentrifugenglas mit Glasstopfen übergeführt. Der Rückstand wird noch 2mal mit je 3 ml der gleichen Mischung behandelt. Der gesammelte Extrakt muß vollkommen klar sein. Dieser wird dann 3 min mit 10 ml einer 2%igen wäßrigen Trichloressigsäurelösung geschüttelt. Nach dem Zentrifugieren wird die Trichloressigsäureschicht sorgfältig entfernt und verworfen. Dies wird noch 2mal wiederholt. Nach der Behandlung ist die Chloroformschicht trübe und wird durch Zusatz von etwas Methanol geklärt. Man kann auch zur Trockne eindampfen und in einigen Millilitern Chloroform-Methanol (3 : 1) wieder aufnehmen. Diese Lösung bringt man nach 2maligem Nachwaschen in eine 5—10 ml-Ampulle und verdampft das Lösungsmittel. Darauf werden 0,5—1,0 ml Wasser oder 0,1%ige wäßrige Natriumlaurylsulfatlösung zugesetzt und im heißen Wasserbad zur Emulsionsbildung geschüttelt, wobei jeglicher Wasserverlust vermieden werden muß. Zur Emulsion wird die gleiche Menge (0,5—1,0) 5 n Salzsäure zugegeben und die Ampulle wird zugeschmolzen. In kochendem Wasserbad wird 45 min lang hydrolysiert und während der letzten 20 min wird

kräftig geschüttelt. Nach kurzem Abkühlen unter der Wasserleitung wird der Ampulleninhalt in einem Zentrifugenrohr mit Chloroform (7 ml je ml) ausgeschüttelt, zentrifugiert und ein aliquoter Teil (etwa die Hälfte) wird in einem 50 ml-Becherglas im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure und Natriumhydroxydplätzchen eingetrocknet (etwa 1 Std). Der Rückstand wird in gemessenen Volumen Wasser gelöst und der Zuckergehalt kann nach der *Orcinol-Schwefelsäure-Methode* oder mit dem *Kupferreagens* nach SOMOGYI bestimmt werden. Durch Messung bei 2 Wellenlängen lassen sich Glucose und Galaktose ermitteln. Mit der ersten Methode werden 93%, mit der zweiten 91% der Zucker gefunden. Die Ursachen der Verluste werden erörtert.

[1] Clin. chim. Acta (Amsterdam) **4**, 149—160 (1959). Med. School, Univ. Otago, Dunedin (Neuseeland). B. ROSSMANN

Steroide. S. S. FRIEDLAND, G. H. LANE jr., R. T. LONGMAN, K. E. TRAIN und M. J. O'NEAL jr.[1] untersuchen die *Massenspektren von Steroiden* mit einem 90° Massenspektrometer im Massenbereich von 91—414. Während die Massenspektren der bei 350° C (30 min) extern thermisch zersetzten Steroide Spaltprodukte bis zur Masse 100 aufweisen und die gute Reproduzierbarkeit der Spektren qualitative und quantitative Analysen von Gemischen erlaubt, ergeben die bei 200° C im Einlaßteil verdampften Steroide Massenspektren, die eine Bestimmung des Molekulargewichts (Molekülion) und der Molekülstruktur gestatten. Von 11 Steroiden mit dem Molekulargewicht zwischen 288 (Dehydroisoandrosteron) und 414 (β-Sitosterin) sind die Massenspektren tabellarisch aufgeführt. Ausgehend vom Spektrum des gesättigten Kohlenwasserstoffes Cholestan ($C_{27}H_{48}$, API Mass Spectral Catalog, Serial Nr. 965) ermöglichen die relativen Intensitäten der Bruchstückionen Aussagen über die Wirkung gewisser funktioneller Gruppen und Doppelbindungen im Molekül bei Elektronenstoß. Auf Grund der gefundenen Zusammenhänge zwischen Massenspektrum und Molekülstruktur bei diesen Verbindungsklassen läßt sich die Massenspektrometrie auch in biologischen und klinischen Untersuchungen anwenden.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 169—174 (1959). Univ. Storrs, Conn. und Shell Oil Co., Houston, Tex. (USA). F. AULINGER

Die Bestimmung der Hydroxyl-Äquivalente in Steroiden mit Hilfe der Infrarotspektroskopie ermöglichen P. KABASAKALIAN, E. R. TOWNLEY und M. D. YUDIS[1], indem sie als Lösungsmittel Pyridin verwenden. Dieses löst neben den Mono- und Dihydroxysteroiden auch relativ große Mengen der in nicht polaren Flüssigkeiten sonst schwer löslichen Polyhydroxysteroide. Es bildet ferner mit allen Hydroxylgruppen assoziierte Formen, die im IR eine einheitliche Bande bei 3,05 μ ergeben. Die Höhe dieser Bande ist proportional der Konzentration. Die Eigenabsorption des Pyridins kann im Bereich 2,5—3,5 μ durch Verwendung eines Doppelstrahlgerätes kompensiert werden. Phenolische Hydroxylgruppen zeigen kleinere Absorptionsbanden, was bei den Oestrogenen zu beachten ist. Auch konjungierte Doppelbindungen in dem Ring, der die Hydroxylgruppe enthält, vermindert deren Absorption etwas. — *Arbeitsweise.* Man wägt Proben entsprechend 0,1; 0,2; 0,3 und 0,4 mÄqu. Hydroxylgruppen in 2 ml-Kölbchen ein und pipettiert unmittelbar vor der Messung 1,0 ml Pyridin zu. Das Gewicht des Lösungsmittels wird dann durch Differenzwägung und daraus sein genaues Volumen ermittelt. Dann füllt man die Lösung in die vorbereitete Küvette (0,10 mm Schichtdicke bei dem von den Verff. verwendeten Perkin-Elmer Model 21) und mißt gegen reines Pyridin das Spektrum zwischen 2,5 und 3,5 μ. Da die auf diese Weise erhaltene Konzentrationskurve nicht durch den Nullpunkt (Extrapolation) geht, dient der Winkel der

Geraden als Maß für die Zahl der Hydroxylgruppen. Bei Versuchen mit *Diosgenin* fanden die Verff. eine Durchschnittsneigung von 0,99 ± 0,09 (1 σ) und eine Nullpunktshöhe von 0,044 ± 0,007 (1 σ) für ein Hydroxyläquivalent je Liter. Der Absorptionsindex a_s wird durch folgende Gleichung erhalten: $a_s = (A/c) \cdot 1\,l$; A = Absorption, c = Konzentration in g/l, l = Schichtdicke in Zentimeter. Das Hydroxyläquivalentgewicht ist dann a_{eq}/a_s; a_{eq} betrug bei 11 *Monohydroxysteroiden* 97 ± 12 (1 σ), bei 6 *Dihydroxysteroiden* 101 ± 10 (1 σ), bei 6 *Trihydroxysteroiden* 98 ± 6 (1 σ), bei 4 *Oestrogenen* 64—92, bei 6 *aliphatischen Alkoholen* (1—6 Hydroxylgruppen) 95—116. — Da spektroskopisch reines Pyridin sehr rasch aus der Luft Wasser anzieht, muß es nach jeder Messung in der Vergleichsküvette erneuert und die Basislinie neu ermittelt werden.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 375—376 (1959). Schering Corp., Bloomfield, N. J. (USA). H. Pelzer

G. W. Oertel und K. B. Eik-Nes[1] empfehlen folgende *Reinigung von Papierextrakten aus Chromatogrammen*, um hernach die einzelnen Steroide quantitativ bestimmen zu können. — *Arbeitsweise.* Der die Sterine enthaltende Papierextrakt sowie der Extrakt eines gleich großen Papierstückes (als Leerwert) werden im Vakuum unter Einleiten von Stickstoff zur Trockene eingedampft. Die beiden Trockenrückstände werden in 15 ml Essigester aufgenommen und nacheinander mit 10 ml 0,5%iger Schwefelsäure, 10 ml und 5 ml Wasser gewaschen. Die Essigesterlösungen werden erneut zur Trockene eingedampft. Mit den Rückständen wird sodann die Farbreaktion durchgeführt, wobei der Extrakt des leeren Papiers als Leerwert dient.

[1] Naturwissenschaften **46**, 261—262 (1959). Univ. Salt Lake City, Utah (USA). G. Kainz

Die Bestimmung von Δ^5-3-β-Hydroxysteroiden läßt sich nach G. W. Oertel und K. B. Eik-Nes[1] auf der Grundlage der Chromogenbildung dieser Substanzen mit Äthanol-Schwefelsäure durchführen. Das Absorptionsmaximum bei 400—405 mμ ist für die Δ^5-3-β-Hydroxygruppierung spezifisch. Verschiedene funktionelle Gruppen im Steroidmolekül haben nur Einfluß auf die molare Extinktion beim Maximum, nicht aber auf dessen Wellenlänge. Bei der quantitativen Bestimmung wird die Korrektur von W. M. Allen[2] empfohlen: $E_{korr} = E_{405} - {}^1/_2\,(E_{300} + E_{430})$; für Dehydroisoandrosteron (Absorptionsmaximum 400 mμ): $E_{korr} = E_{400} - {}^1/_2(E_{375} + E_{425})$. Das Verfahren ist besonders geeignet zur quantitativen Bestimmung von sehr kleinen Mengen Δ^5-3-β-Hydroxysteroiden nach papierchromatographischer Reinigung. Die Nachweisgrenze liegt bei 0,5 μg (2,5 ml Reagens) bzw. 0,1 μg (1,1 ml Reagens). — *Arbeitsweise.* Man löst die trockene Probe (0,5—2,0 μg des Steroids) in 2,5 ml bzw. 1,1 ml einer Mischung aus 1 Vol 95%igem Äthanol (frisch destilliert im Vakuum über Silberoxyd) und 2 Vol-%ige konz. Schwefelsäure. 2—15 min später mißt man in einer 3 ml bzw. 1,5 ml Quarzküvette die Extinktionen.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 98—100 (1959). Univ. Salt Lake City, Utah (USA). — [2] J. clin. Endocrinology **10**, 71 (1950). H. Pelzer

Die Unterscheidung von Δ^4-3-Ketosteroiden (Δ^4-KS) und $\Delta^{1,4}$-3-Ketosteroiden ($\Delta^{1,4}$-KS) gelingt nach L. L. Smith und Th. Foell[1] mit *Isonicotinsäurehydrazin* (INH) sowohl auf Papierchromatogrammen als auch in Lösung. Δ^4-KS reagieren leicht mit INH zu gelben und gelb fluorescierenden Verbindungen, $\Delta^{1,4}$-KS benötigen schärfere Reaktionsbedingungen, um solche Farb- und Fluorescenzstoffe zu bilden. Das Verfahren, das auf der erstmals von E. J. Umberger[2] für Δ^4-KS beschriebenen Methode beruht, ist besonders geeignet zur Differenzierung von

Δ^4-KS und $\Delta^{1,4}$-KS nach mikrobiologischen Steroidumwandlungen und nach Stoffwechseluntersuchungen, da die Nachweisgrenze für beide KS-Gruppen bei 0,5 bis 1,0 $\mu g/cm^2$ liegt. Die untersuchten KS stammen ausschließlich aus der Pregnanreihe. Die Spezifität ist gut für alle überprüften Δ^4-KS (17) und $\Delta^{1,4}$-KS (7). Folgende Atomgruppierungen am Steroidmolekül stören nicht: 11-Ketone, 20-Ketone, Hydroxyle in 6α-, 6β-, 9α-, 11α-, 11β-, 16α-, 17α- und 21-Stellung, 16α- und 21-Acetoxyl, 16α-, 17α-epoxy, $\Delta^{9(11)}$-, Δ^{16}-, $\Delta^{9(11),16}$-, u. a. m. Bei Routinearbeiten empfehlen die Verff. folgendes *Verfahren für Papierchromatogramme.* Man besprüht das getrocknete Chromatogramm mit einer Lösung von 500 mg INH in 1 l redest. Äthanol + 0,625 ml konz. Salzsäure. Nach dem Trocknen bei Raumtemperatur für etwa 20 min erscheinen die Δ^4-KS als gelbe Flecken im Tageslicht oder als gelb fluorescierende Flecken im UV von 3600 Å. Man lokalisiert diese Δ^4-KS mit dem Bleistift und besprüht nun mit einer Lösung von 4 g INH in 1 l redest. Methanol + 5,0 ml konz. Salzsäure. Nach dem Trocknen bei Raumtemperatur für 3—16 Std erscheinen die $\Delta^{1,4}$-KS im UV bzw. im Tageslicht. Besprüht man die unbehandelten Papiere unmittelbar mit dem 2. Reagens, so erscheinen die Δ^4-KS schon nach 2 min als gelbe Flecken im UV, die $\Delta^{1,4}$-KS erst nach 3 bis 16 Std.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 102—105 (1959). Lederle Labs. Div., Amer. Cyanamid Co., Pearl River, N. Y. (USA). — [2] Analyt. Chemistry **27**, 768 (1955); vgl. diese Z. **153**, 457 (1956). H. Pelzer

Die spektrophotometrische Bestimmung von Stereoidestern führen A. A. Forist und S. Theal[1] mit Hilfe der Hydroxamsäuremethode durch. Die hier beschriebene Modifikation des Verfahrens von R. F. Goddu, N. F. LeBlanc und C. M. Wright[2] eignet sich besonders zur Bestimmung von Steroidestern in *pharmazeutischen Präparaten.* Folgende Begleitsubstanzen stören die Bestimmung: Andere Ester, Anhydride, Säurechloride, Lactone und Imine, ferner große Konzentrationen an Carbonylen, Transitionselementen und Ionen, die mit 3wertigem Eisen Komplexe bilden. — *Arbeitsweise.* 5 ml einer etwa 0,005 m Lösung des Steroidesters in wasserfreiem Äthanol werden in einem 50 ml-Kölbchen mit 3 ml frischem Hydroxylaminreagens versetzt. Man läßt 10—60 min bei Raumtemperatur stehen, verdünnt dann mit 40 ml Eisen(III)-perchloratreagens und bewahrt etwa 10 min im Dunkeln auf. Nun füllt man mit Eisen(III)-perchloratreagens auf 50 ml auf, mischt durch und mißt die Absorption bei 530 mμ. Sind A_{530} die beobachtete Absorption bei 530 mμ, a_{530} die einer Standardprobe (0,008 m) und C die Menge (in Milligrammen) der eingewogenen Probe, dann ist: % Ester $= A_{530} \times 100/a_{530} \times C$. — *Hydroxylaminreagens.* Man mischt gleiche Volumen einer 12,5%igen Hydroxylaminhydrochloridlösung in Methanol und einer 12,5%igen NaOH-Lösung in 85%igem Methanol. Das ausgefallene Natriumchlorid wird durch Filtration (Whatman-Filter Nr. 40) entfernt. — *Eisen(III)-perchloratreagens.* 800 mg Eisenpulver versetzt man in einem 50 ml-Kolben mit 3 ml Wasser, fügt langsam 10 ml 70%ige Perchlorsäure und 7 ml Wasser zu, erhitzt wenn nötig vorsichtig für kurze Zeit und läßt zur völligen Lösung über Nacht stehen. Nun füllt man mit wasserfreiem Äthanol zu 100 ml auf. 40 ml dieser Vorratslösung werden mit 12 ml 70%iger Perchlorsäure versetzt und mit wasserfreiem Äthanol zu 1 l aufgefüllt.

[1] J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. **47**, 520—522 (1958). The Upjohn Co., Kalamazoo, Mich. (USA). — [2] Analyt. Chemistry **27**, 1251 (1955); vgl. diese Z. **150**, 430 (1956). H. Pelzer

Einen Vergleich von Methoden zur Bestimmung von Oestron(I), Oestradiol(II) und Oestriol(III) in Extrakten aus menschlichem Harn machten T. F. Gallagher, S. Kraychy, J. Fishman, J. B. Brown und G. F. Marrian[1]. Man unterbrach

bei adrenalektomierten und oophorektomierten Patientinnen für 48 Std die Hormontherapie, verabreichte ihnen dann etwa 2 mg II-17β-16-C^{14} i.v., sammelte den Harn und hydrolysierte mit β-Glucuronidase. Mit aliquoten Teilen des hieraus erhaltenen Ätherextraktes bestimmte man nach folgenden Methoden den Gehalt an I, II und III. a) Umgekehrte Isotopenverdünnung, b) Bestimmung der Radioaktivität in den Peak-Gläsern nach Gegenstromverteilung, c) Verfahren von J. B. Brown[2] und von J. B. Brown, R. D. Bulbrook und F. C. Greenwood[3], wo beidemal die Kober-Reaktion verwendet wurde, d) Bestimmung der Radioaktivität der getrennten Oestrogenmethyläther vor der Colorimetrie. In einem weiteren Versuch vereinigte man ein Aliquot des radioaktiven Extraktes *RE* mit einem Extrakt *E* einer ebenfalls adrenalektomierten und oophorektomierten Patientin, um aus der Differenz (*RE* + *E*) — *RE* im Gehalt an dem jeweiligen Oestrogen die Genauigkeit der Kober-Reaktion überprüfen zu können. Die Gegenstromverteilung b) wurde mit 99 Überführungen in 70% wäßrigem Methanol/Tetrachlorkohlenstoff durchgeführt. Die Gläser 69—99 wurden vereinigt und in 99 Überführungen zwischen Äthylacetat-Cyclohexan 1:1/50% wäßrigem Äthanol verteilt (Trennung von II und III). Der Vergleich der Ergebnisse mit den genannten Methoden zeigte gute Übereinstimmung der Kober-Reaktion mit der theoretisch sehr genauen Isotopenverdünnungs-Methode. Die beobachteten Abweichungen liegen innerhalb vertretbarer Grenzen. Nur die Bestimmung des Oestrons über dessen Methyläther brachte zu niedrige Werte, was auf eine gewisse Flüchtigkeit dieses Äthers zurückgeführt wird.

[1] J. biol. Chemistry **233**, 1093—1096 (1958). Sloan-Kettering Inst. Cancer Res., New York (USA) u. Univ. Edinburgh (Schottland). — [2] Biochemic. J. **60**, 185 (1955). — [3] J. Endocrinology **16**, 49 (1957). H. Pelzer

Ein colorimetrisches Verfahren zur Bestimmung von Diäthylstilboestrol (DSO) beschreiben J. D. Duerr und B. A. Pappas[1]. Es eignet sich in erster Linie zur Gehaltsbestimmung von *pharmazeutischen Präparaten*, wo mit Störungen durch ähnliche Substanzen nicht gerechnet werden muß. — *Arbeitsweise.* Es wurden Tabletten verwendet, die etwa 12 mg DSO enthielten. 20 solche Tabletten werden gewogen und feinst verrieben. Man entnimmt eine Probe und verrührt mit soviel Äthanol, daß eine Konzentration von 400 μg/ml entsteht. Nach dem Filtrieren werden Proben von 3,0, 3,5 und 4,0 ml entnommen, in 25 ml-Kölbchen gebracht und jeweils auf 5 ml aufgefüllt. Dazu fügt man langsam unter Rühren 4 ml Eisenchlorid-Schwefelsäure-Reagens (siehe unten), erwärmt 5 min auf 20° C, füllt vorsichtig mit Äthanol zu 25 ml auf, schüttelt gut durch und kühlt in Wasser wieder ab. 10 min nach Zugabe des Äthanols wird im Photometer bei 558 mμ colorimetriert. Eine Leerprobe (Äthanol) wird gleichermaßen behandelt. Die entwickelte Farbe gehorcht nur im Bereich 1,0—2,0 mg DSO dem Beerschen-Gesetz. — *Eisenchlorid-Schwefelsäure-Reagens.* 40 ml konz. Schwefelsäure gibt man zu 1 ml einer 10%igen wäßrigen Lösung von $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, schüttelt und läßt abkühlen.

[1] J. Amer. pharmac. Assoc. sci Edit. **48**, 13—15 (1959). Chas. Pfizer & Co., Inc., Brooklyn, N. Y. (USA). H. Pelzer

Zur Bestimmung von Cortison (I), Hydrocortison (II), Prednison (III), Prednisolon (IV) und 9α-Fluorhydrocortison (V) als 17-Ketosteroide (17-KS) nach Wismutatoxydation ändern H. Schriefers und W. Korus[1] die von Norymberski und anderen Autoren (vgl. C. J. W. Brooks und J. K. Norymberski[2]) angegebenen Versuchsbedingungen ab. Die dort vorgeschriebenen Oxydationszeiten (30 min und mehr) führen zu 17-KS-Gemischen, die keine Identifizierung des eingesetzten Corticoids erlauben. Bricht man dagegen die Oxydation nach 1 min ab, so erhält man mit 95—100% Ausbeuten die zu erwartenden Oxydationsprodukte, die sich

papierchromatographisch trennen und identifizieren lassen: *Adrenosteron (Ia)* aus I, *11-Hydroxyandrostendion (IIa)* aus II, *Δ^1-Adrenosteron (IIIa)* aus III, *Δ^1-11-Hydroxyandrostendion (IVa)* aus IV, *9α-Fluor-11-hydroxyandrostendion (Va)* aus V. Bei der Papierchromatographie auf Whatman-Papier Nr. 1 im System Propylenglykol Cyclohexan-Benzol (80:20), werden nach 72 Std folgende R_A-Werte erhalten (bezogen auf Adrenosteron = 1,00): Ia 1,00; IIa 0,22; IIIa 0,77; IVa 0,13; Va 0,13. Bei der nachfolgenden quantitativen Bestimmung mit Hilfe der Zimmermann-Reaktion muß man die verschiedene Farbintensität äquimolarer Mengen dieser 17-KS beachten. Bezogen auf Dehydroisoandrosteron = 1,00 betragen die Äquivalenzfaktoren: Ia 1,06; IIa 1,43; IIIa 0,85; IVa 1,06; Va 1,43. (Diese Angaben im Original stimmen nicht überein mit den dort in Abb. 3 wiedergegebenen Absorptionskurven der Zimmermann-Chromogene. Ref.) — *Arbeitsweise.* Für Versuche mit Leberschnitten wurden je 0,5 mg I, II, III, IV und V zu einer a) Krebs-Henseleit-Ringer-Phosphatlösung (3 ml je Gefäß), b) derselben Lösung + 100 mg Rattenleberschnitte, gegeben. Nach der Extraktion mit Chloroform wurde der Extrakt zur Trockne gedampft und in 2 ml Wasser + 2 ml Eisessig aufgenommen. Man gab 2 g Natriumwismutat (p. a. Merck) zu, schüttelte 1 min, zentrifugierte 5 min bei 1850 g und pipettierte 2 ml des Überstandes zu 1 ml 15%iger Natriummetabisulfitlösung. Diese Mischung wurde mit 1 ml konz. Salzsäure versetzt und anschließend mit 4 ml Dichloräthan 15 min extrahiert (Reinigung des DAB 6-Präparates: Waschen mit Natronlauge und Wasser, fraktionierte Destillation). Nach dem Zentrifugieren der Emulsion und Abhebern der wäßrigen Phase wurde 1 mal mit 1 ml Wasser und 1 mal mit 1 ml Natronlauge gewaschen und durch ein Faltenfilter filtriert. 3 ml des Filtrats wurden zur Trockne verdampft. Nach Lösung des Rückstandes in 5 ml Methanol entnahm man aliquote Teile zur Chromatographie, zur Gesamt-UV-Absorptionsmessung und zur Gesamt-17-KS-Bestimmung.

[1] Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **313**, 66—76 (1958). Physiol.-chem. Inst., Univ. Bonn. — [2] Biochemic. J. **55**, 371 (1953). H. Pelzer

Testosterin-cyclopentylpropionat (TCP) und Testoteron (T) in Öl (Sesamöl) lassen sich nach Untersuchungen von M. Vitali, P. Del Grande und G. Pancrazio[1] mit Hilfe der Gegenstromverteilung voneinander trennen und dann spektrophotometrisch bestimmen. Das Öl selbst wird nach der Trennung gravimetrisch bestimmt. Ein für die Gegenstromverteilung geeignetes Lösungsmittelpaar ist Cyclohexan und 80 vol-%iger Äthylalkohol. Die Verteilungskoeffizienten (bei 25° C) werden für TCP zu 2,370 ± 0,080, für T zu 0,044 ± 0,001 und für Sesamöl zu 7,750 ± 0,150 gefunden. Zur Trennung des TCP-T- und T-Öl-Paares genügt eine begrenzte Zahl von Stufen, jedoch erfordert die Verteilung von TCP-Öl eine viel größere. Es ist aber möglich, die Zahl der Verteilungsstufen auf 10 zu beschränken, da das neben TCP noch vorhandene Öl die spektrophotometrische Bestimmung nicht sehr stört. Die Gefäße der Craigschen Apparatur werden zweckmäßig durch besondere 50 ml-Kölbchen (vgl. Abb. 1) ersetzt. Diese Form erlaubt es, das Umkehren des Behälters durch einfaches Schütteln zu ersetzen und die mobile als die untere Phase zu benutzen. In den Hohldorn von 0,2 ml Inhalt am Boden des Behälters taucht man die Spitze der zur Übertragung dienenden Pipette. Die untere Phase kann also bis auf den Rest von 0,2 ml entfernt werden, ohne daß die Gefahr des Verschleppens der oberen Phase besteht. Die Lösungsmittel werden gegenseitig miteinander nach üblicher Arbeitsweise gesättigt. In jeden Kolben gibt man 10,2 ml Cyclohexan und 0,2 ml 80 vol-%iges Äthanol und fügt 10 ml des 80 vol-%igen Äthanols als mobile Phase hinzu. Man überträgt jeweils nur 10 ml der mobilen Phase und beläßt 0,2 ml als Rest. Den Blindversuch führt man mit den

reinen Substanzen und den Lösungsmitteln in gesondertem Kolben durch. Man schüttelt mit der Hand. 15 min langes Stehenlassen genügt zur Abtrennung der Phasen. Zum Übertragen benutzt man eine 10 ml-Pipette mit ausgezogener Spitze. Man führt das Verfahren im Thermostaten bei 25 ± 0,5° C durch. Zur spektrophotometrischen Bestimmung bringt man aliquote Anteile der alkoholischen Phasen im Vakuum zur Trockne, nimmt den Rückstand mit absolutem Äthanol auf und wiederholt dieses mehrmals, um Störungen durch verbleibende Lösungsmittelspuren auszuschalten. Die Meßergebnisse berechnet man mit den Extinktionskoeffizienten 409 für TCP und 565 für T bei 240 mμ, die mit reinen Substanzen in absolutem Äthanol gefunden worden sind. Zur TCP-Bestimmung analysiert man — wie den Verteilungskurven zu entnehmen ist — die Alkoholphasen der Behälter 1—5, zur Ermittlung von T die von 8—10. Das beschriebene Verfahren wurde zur Feststellung des Einflusses des Sterilisierens der öligen TCP-Lösungen benutzt. Es ergab sich, daß unter normalen Bedingungen (6stündiges Erhitzen auf 140° C oder 1stündiges auf 180° C) bei einem Fehlerbereich von ± 3% der TCP-Gehalt unverändert bleibt.

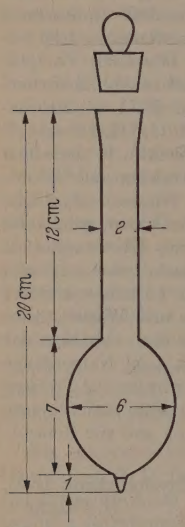


Abb. 1. Kölbchen zur Craig-Verteilung nach Vitali, Del Grande und Pancrazio

[1] Ann. Chimica **48**, 622—629 (1958). Lab. Ric. ORMA-ITR, Rom (Italien). H. Freytag

Zur spektrophotometrischen Bestimmung von 5-Hydroxytryptamin und 5-Hydroxyindolessigsäure verwenden A. Carcasona, J. Cervós-Navarro und F. Unterharnscheidt[1] die von S. Udenfriend u. Mitarb.[2] beschriebene Farbreaktion mit α-Nitroso-β-naphthol. — *Arbeitsweise.* 1 ml Probelösung, die zweckmäßig zwischen 5 und 70 μg/ml 5-Hydroxytryptamin bzw. 5-Hydroxyindolessigsäure enthält, wird mit 0,5 ml einer 0,1%igen alkoholischen Lösung von α-Nitroso-β-naphthol und 0,5 ml einer 0,0139 m Lösung von salpetriger Säure versetzt und auf 50—60° C erwärmt. Überschüssiges Reagens wird durch Extraktion mit Dichloräthylen bzw. Äthylacetat (bei 5-Hydroxyindolessigsäure) entfernt. Beide Stoffe ergeben eine violette Lösung, die bei 540 mμ ein zum Photometrieren geeignetes Absorptionsmaximum besitzt. Das Beersche Gesetz ist nicht ganz erfüllt, weshalb die Aufstellung von Eichkurven unter analogen Verhältnissen für eine genaue quantitative Bestimmung unerläßlich ist. Bei Konzentrationen oberhalb 70 μg/ml ergeben sich stärkere Abweichungen von der Beerschen Geraden. Zur Herstellung der Eichlösungen verwenden Verff. eine wäßrige Lösung des Hydroxytryptamin-Kreatininsulfatkomplexes und eine 0,1%ige alkoholische Lösung von 5-Hydroxyindolessigsäure, die bei Bedarf mit Wasser aufgefüllt wird.

[1] Klin. Wschr. **37**, 253—254 (1959). Univ. u. Rhein. Hirnforsch.-Inst., Bonn. — [2] Udenfriend, S., H. Weissbach u. C. T. Clark: J. biol. Chemistry **215**, 337 (1955). H. Garschagen

---

Berichtigung

In der Arbeit von H. Bode und H. Fabian[1], *Zur flammenphotometrischen Bestimmung der Elemente Gallium, Indium, Thallium* ist die Abb. 3 auf S. 393 verkehrt gedruckt worden. Sie sollte um 180° gedreht werden.

[1] Diese **Z. 170**, 387—399 (1959).